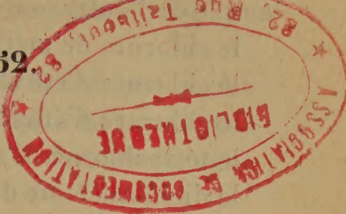
ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 28 AVRIL 1952.



PRÉSIDENCE DE M. ALBERT CAQUOT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Ministre de l'Éducation Nationale** adresse ampliation du décret, en date du 8 avril 1952, portant approbation de l'élection que l'Académie a faite de M. **René Garnier**, pour occuper, dans la Section de Géométrie, la place vacante par le décès de M. *Élie Cartan*.

Il est donné lecture de ce décret.

Sur l'invitation de M. le Président, M. **René Garnier** prend place parmi ses Confrères.

M. le **Président** souhaite la bienvenue à MM. **Kinjiro Kunugui**, Professeur de mathématiques à l'Université d'Osaka, et **Cyrias Ouellet**, Professeur de chimie physique à l'Université Laval, à Québec, qui assistent à la séance.

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Action de la lumière sur le trichlorure d'iridium tripyridiné*-1.2.6 *en divers solvants.* Note de M. **Marcel Delépine**.

En utilisant d'autres solvants chlorés que le chloroforme, on observe également la décomposition photochimique du trichlorure d'iridium tripyridiné-1.2.6; le chloroforme n'est donc pas la cause nécessaire du phénomène. Comme celui-ci a lieu aussi dans l'acétone, on démontre, en plus, que le chlore des solvants n'intervient que pour des effets secondaires et que l'effet primordial est bien le départ d'une molécule de pyridine.

Les expériences relatées dans deux précédentes Notes ([1]) ont été effectuées uniquement avec des solutions chloroformiques de trichlorure d'iridium tripyridiné-1.2.6. Accessoirement, il a été vérifié que l'exposition aux radiations d'un arc électrique provoque une décomposition visible en moins

---

([1]) M. Delépine, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1156 et 1533.

d'une demi-heure. On pouvait se demander si les effets photochimiques observés étaient sous la dépendance exclusive du chloroforme. J'ai donc employé d'autres solvants chlorés, savoir :

le chlorure de méthylène ou dichlorométhane CH_2Cl_2;

le chlorure d'éthylène ou dichloro-1.2 éthane $ClCH_2.CH_2Cl$;

le chlorure d'éthylidène ou dichloro-1.1 éthane $CH_3.CHCl_2$;

le tétrachlorure d'acétylène ou tétrachloro-1.1.2.2.éthane $Cl_2CH.CHCl_2$;

le dichloracétate d'éthyle $Cl_2CH.CO_2C_2H_5$;

le chlorure de benzyle $C_6H_5.CH_2Cl$.

Tous ces solvants contiennent de l'hydrogène sur les carbones chlorés et, au même titre que le chloroforme, pourraient libérer de l'acide chlorhydrique susceptible d'être considéré comme un des facteurs de la réaction. C'est pourquoi j'avais aussi songé à des substances telles que le tétrachlorure de carbone CCl_4, le chlorure de butyle tertiaire $(CH_3)_3CCl$, le benzène chloré C_6H_5Cl, mais les pouvoirs dissolvants de ces substances sont si faibles qu'elles ne furent pas utilisées (de même pour le sulfure de carbone); elles précipitent même les solutions saturées des premiers solvants.

Les solutions dans les six composés chlorés énumérés plus haut ont donné lieu à des décompositions sous l'influence de la lumière, alors que conservées à l'obscurité depuis six mois elles ne sont pas altérées. Pour quelques composés, on a pu noter, comme pour le chloroforme, des combinaisons moléculaires avec le solvant, et même une double solubilité; il est possible que cette propriété soit assez générale. C'est en tout cas une propriété secondaire plutôt gênante; son seul mérite est qu'on puisse la considérer comme prémonitrice de combinaisons non moins gênantes avec le monomère $IrPy_2Cl_3$.

Chlorure de méthylène [solubilité 3,4 % (environ à la température ordinaire)]. — Il a été fait deux expériences avec des solution à 1/35, l'une avec une petite quantité d'eau, l'autre, sans eau. En raison du peu de soleil il a fallu une exposition assez longue (du 26 octobre au 7 novembre 1951).

Pour prouver qu'il y avait de la pyridine libre, j'ai mis à profit l'emploi de l'acide dipyridinotétrachlorhydrique $[IrPy_2Cl_4]H, 2OH_2$ décrit autrefois par moi-même [2]. Comme cet acide se dissout aisément dans l'alcool absolu, on en fait une solution à 1/5; celle-ci, ajoutée à la solution chlorométhylénique insolée privée de son précipité a donné avec la pyridine présente le sel de pyridine $[IrPy_2Cl_4]PyH$, très peu soluble dans le milieu [3]; elle ne donne rien avec la solution avant ensoleillement.

Les résultats ont rappelé tout à fait ceux obtenus en milieu chloroformique.

---

(2) *Recueil des Trav. Chim. Pays-Bas*, 59, 1940, p. 486.

(3) Avec des solutions de 0,05 g de pyridine en 50 cm³ de chloroforme, d'alcool absolu ou d'acétone, additionnées de 2 cm³ d'une solution alcoolique d'acide à 1/5, on récolte la quantité théorique de sel à quelques centièmes près.

Avec le chlorure de méthylène humide, peu de polymère (3 %), de l'aquo, du dipyridinotétrachlorure de pyridine et de la pyridine libre; avec le produit sec, davantage de polymère (7 %), à peine d'aquo, notablement de sel de pyridine et pyridine libre.

Chlorure d'éthylène (solubilité 1 % environ à température ordinaire). — La lente évaporation de la solution d'une solution (à l'obscurité) a permis d'observer la formation de cristaux brillants s'effleurissant à l'air, de formule $IrPy_3Cl_3, 2C_2H_4Cl_2$.

En huit jours d'exposition à la lumière (en décembre 1951) une solution de 3 g de $IrPy_3Cl_3$ en 300 g de chlorure d'éthylène avait déposé 3 g de cristaux, tandis que le liquide surnageant évaporé ne contenait plus que 0,06 g de matière. Le liquide a laissé précipiter par l'acide $IrPy_2Cl_4H$ une quantité de pyridine libre atteignant 0,09 g de substance primitive (c'est évidemment un minimum). Le dépôt était un mélange d'aquo et de sel de pyridine solubles dans l'ammoniaque accompagnés d'un insoluble abondant, près de 40 %. Celui-ci, de couleur rouge, n'était pas le polymère habituel, car, bien que ne changeant pas de poids à 100°, il ne contenait que 36,3 % d'Ir, alors que $(IrPy_2Cl_3)_n$ en exige 42,2 %. En fait, on y trouve un rapport at. Cl/at. Ir supérieur à 3, ce qui indique que le polymère est mélangé de sa combinaison avec le chlorure d'éthylène ($IrPy_2Cl_3, C_2H_4Cl_2$ contiendrait 34,7 % d'Ir). On retrouve ces déficiences d'iridium avec d'autres solvants et, même avec le chloroforme, on a souvent des teneurs légèrement inférieures à 42,2 %. Ces complications, fâcheuses pour l'analyse, n'enlèvent heureusement rien au sens général de la réaction.

Chlorure d'éthylidène (solubilité faible, 0,19 %). — Après trois semaines de séjour à la lumière (bien faible du 20 octobre au 14 novembre 1951) une solution de 0,18 g de $IrPy_3Cl_3$ en 120 g de solvant a fourni 0,12 g d'un insoluble rouge brique contenant Ir % 35,5, à peu près la composition de $IrPy_2Cl_3, C_2H_4Cl_2$.

Tétrachlorure d'acétylène. — Ce corps présente nettement la particularité de se combiner au dérivé iridié en offrant deux solubilités. On dissout aisément 1 g de complexe dans 8 g de tétrachlorure, mais la solution cristallise très rapidement en déposant de longs prismes orangés à quatre pans, terminés par un dôme. Pour avoir une solution ne cristallisant pas, il faut atteindre 20 parties de solvant. La combinaison moléculaire cristallisée répond à la formule $IrPy_3Cl_3, C_2H_2Cl_4$: elle perd 1/2 $C_2H_2Cl_4$ peu à peu à l'air, ou rapidement à 100°; la seconde demi-molécule ne part qu'à 150°. Pertes observées % : à l'air, 12,1 ; à 100°, 11,3 ; à 150°, 24,2 et 23,4 ; calculé pour la molécule entière, 23,8.

La solution insolée du 26 octobre au 15 novembre 1951 (à peine de soleil) a fourni un dépôt se dissolvant fort peu dans l'ammoniaque étendue, ne contenant donc que peu d'aquo et de sel de pyridine, tandis que le liquide

surnageant se montre riche en pyridine libre. L'insoluble n'est pas le polymère $(IrPy_2Cl_3)_n$ pur; il ne contient que 33,3 % d'Ir; chauffé à 100°, puis à 150° et enfin à 200°, il perd du tétrachlorure d'acétylène et aboutit à une teneur en Ir de 40,5 % (au lieu de 42,2 pour $IrPy_2Cl_3$). Le sens général est, en somme, une formation abondante de $IrPy_2Cl_3$ auquel se soude fortement le tétrachlorure, avec présence concomitante abondante de pyridine libre.

Dichloracétate d'éthyle et chlorure de benzyle. — Les solubilités sont faibles, de l'ordre du millième. On s'est contenté de vérifier que les solutions s'altéraient à la lumière.

Cas de l'acétone. — Comme toutes les substances utilisées jusqu'ici étaient chlorées, on pouvait toujours supposer que leur sensibilité photochimique entrait en jeu pour déclencher les réactions relatées. C'est pourquoi je me suis adressé à une solution acétonique; on peut dissoudre plus de 1 g de $IrPy_3Cl_3$ dans 500 g d'acétone.

La solution exposée à la lumière pendant 18 jours (du 6 au 24 novembre 1951) a déposé de longs prismes rouges à quatre pans coupés rectangulairement, ne se dissolvant que très lentement dans l'eau bouillante, plus vite dans l'ammoniaque et encore mieux dans les alcalis fixes. C'est une combinaison de formule $IrPy_2Cl_3.C_3H_6O$, ne changeant pas de poids à 100°; l'acétone a été dosée iodométriquement dans le produit de distillation d'une solution de 0,20 g en 50 cm³ d'eau additionnée de quelques gouttes de soude.

Trouvé % : Ir 37,4; Cl 20,1; acétone 10,87. Calculé % : Ir 37,4; Cl 20,6; acétone 11,20. Ajoutons que l'acide dipyridinotétrachlorhydrique précipite abondamment la solution acétonique insolée.

Une solution dans la méthyléthylcétone s'est également décomposée avec production de pyridine, mais il ne se sépare pas de cristaux, la combinaison étant sans doute soluble à la dilution utilisée (0,3 %). En laissant évaporer le liquide qui, de jaune d'or était devenu rouge, on récolte une poudre rouge qui contient 34,3 % d'Ir. On n'a pas été plus loin.

L'expérience avec l'acétone prouve d'une façon irréfragable que l'action photochimique de la lumière sur diverses solutions de $IrPy_3Cl_3$-1.2.6 consiste en l'expulsion de la molécule de pyridine située en 2. Le radical $IrPy_2Cl_3$ qui en résulte subit ensuite un sort qui dépend du milieu, qu'il soit sensible ou non à la lumière.

IMMUNOLOGIE. — *Sur la production simultanée, chez le Lapin, des antitoxines staphylococciques α et β.* Note de MM. **Gaston Ramon**, **Rémy Richou**, **Jean-Pierre Thiéry** et **Claude Gerbeaux**.

Poursuivant des recherches, entreprises dès 1935, sur les toxines, les anatoxines et les antitoxines staphylococciques, nous avons étudié, chez le Lapin, la production simultanée des antitoxines staphylococciques α et β.

Deux anatoxines furent utilisées : l'anatoxine n° 50, obtenue par addition de 6 ‰ de formol (30 jours à 40°) à une toxine staphylococcique produite sur le milieu à base de digestion papaïnique de viande de cheval [1], en atmosphère d'air et de CO_2, au moyen de la souche Le « 43 » productrice des toxines α et β et isolée chez une vache atteinte de mammite; l'anatoxine n° 52, préparée dans les mêmes conditions, au moyen de la souche Pradelle, isolée des selles d'un nourrisson et élaborant à la fois l'antigène α et l'antigène β.

L'anatoxine n° 50 titrait, par centimètre cube, 8 unités antigènes et l'anatoxine n° 52, 10 unités. Ces deux anatoxines titraient, l'une et l'autre, 6 unités antigènes.

Douze lapins, répartis en deux groupes, et dont le sérum ne renfermait aucune trace des antitoxines α et β, « naturellement acquises » reçurent, à cinq jours d'intervalle, 1, 2 et 4 cm³ de l'une ou de l'autre de ces deux anatoxines. Tous les animaux furent saignés 7 jours après la dernière injection et les antitoxines α et β furent titrées, par la méthode hémolytique, dans chaque sérum séparément et dans le mélange des sérums de chaque groupe d'animaux.

Le tableau ci-dessous rend compte des résultats obtenus :

		Titre (en unités antitoxiques internationales)	
Antigène injecté.	N° de l'animal.	Antitoxine α.	Antitoxine β.
Anatoxine staphylococcique n° 50.	17	+ 5 — 7	+ 3 — 5
	21	+ 3 — 5	+ 5 — 7
	24	+ 5 — 7	+ 10 — 15
	37	+ 10 — 15	+ 2 — 3
	39	+ 7 — 10	+ 5 — 7
	33	+ 10 — 15	+ 7 — 10
	Mélange	+ 7 — 10	+ 5 — 7
Anatoxine staphylococcique n° 52.	92	+ 20 — 30	+ 10 — 15
	94	+ 20 — 30	+ 15 — 20
	96	+ 10 — 15	+ 2 — 3
	98	+ 20 — 30	+ 1 — 2
	54	+ 2 — 3	+ 10 — 15
	Mélange	+ 15 — 20	+ 7 — 10

Les injections d'anatoxine staphylococcique mixte α et β entraînent chez le Lapin, l'apparition et le développement des antitoxines correspondantes à un taux relativement élevé : en moyenne 8,5 unités α et 6 unités β, pour l'anatoxine n° 50; 17,5 unités α et 8,5 unités β, pour l'anatoxine n° 52 dont le pouvoir antigène était plus élevé.

---

(1) Le milieu à base de digestion papaïnique de viande de cheval, mis au point par l'un de nous (G. RAMON, J. POCHON et G. AMOUREUX, *C. R. Soc. Biol.*, 135 1941, p. 1502), convient particulièrement bien à la production concomitante des toxines staphylococciques α et β.

Confirmant ceux que nous avons obtenus récemment, chez les Bovidés [2], ces résultats font apparaître la possibilité de préparer, avec une seule souche de staphylocoque, une anatoxine staphylococcique renfermant à la fois l'antigène α et l'antigène β, et capable de réaliser simultanément et dans les meilleures conditions la vaccination contre les toxines α et β du staphylocoque. Ce fait apparaît d'un grand intérêt pratique pour le traitement par l'anatoxine des divers staphylococcies de l'Homme et surtout des animaux domestiques. Il montre, en particulier, l'inutilité chez ces derniers, de l'utilisation d'une anatoxine staphylococcique purifiée, qui ne donne pas de meilleurs résultats immunologiques que l'anatoxine brute, et dont le prix élevé nuit à l'application de la méthode sur une grande échelle.

M. **Henri Humbert** présente à l'Académie deux nouveaux fascicules, rédigés par M. **Henri Perrier de La Bâthie**, de la « *Flore de Madagascar et des Comores* (*Plantes vasculaires*) » publiée sous sa direction, relatifs aux familles suivantes : *Podostémonacées* (88e famille de l'index de la Flore); *Hydrostachyacées* (89e famille); *Oléacées* (166e famille).

Les Ouvrages suivants sont présentés :

par M. **Auguste Chevalier** : *Arbres, Arbustes et Fleurs de pleine terre*, par Paul Fournier. *Texte*, tomes I et II. *Atlas*.

par M. **Henri Humbert** : *Le Manioc à Madagascar*, par Gilbert Cours, *in Mémoires de l'Institut scientifique de Madagascar*.

CORRESPONDANCE.

M. **Pierre Brocq** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de médecine et chirurgie, par le décès de M. *Henri Hartmann*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Guillermo Mann F. *Esquema ecologico de Selva, Sabana y Cordillera en Bolivia*.

---

(2) G. Ramon, R. Richou, Cl. Gerbeaux, J. Jacquet et P. Julienne, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 28.

2° Université de Grenoble. *Cérémonies du Cinquantenaire de l'Institut polytechnique de Grenoble*, 8-13 juillet 1950.

3° *Jean-François Clouet, Chimiste ardennais. Sa vie, son Œuvre*, par René Taton, in *Présence ardennaise*, Cahier n° 10.

CALCUL FONCTIONNEL. — *Sur la clôture faible des ensembles convexes dans l'espace réel linéaire où aucune topologie n'est admise.* Note de M. **Otton Martin Nikodým**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Dans l'espace linéaire réel abstrait L (sans topologie) l'opération lin E, qui appliquée à un ensemble convexe E donne tous les points de L qui sont rectilinéairement accessibles par des points de E, est itérée transfiniment. Pour tout $\alpha < \Omega$ on construit un exemple E tel que $\text{lin}^{\alpha+1} E \neq \text{lin}^{\alpha} E$.

Selon M. V. L. Klee Jr. (1) lin E est définie comme l'ensemble de tous les points x de l'espace L. pour lesquels il existe $y \in E$ tel que le segment droit semi-ouvert $\langle y, x) \subseteq E$. M. Klee a aussi construit un ensemble convexe A pour lequel $\lim^2 A \neq \lim A$. Nous allons examiner les itérations transfinies de l'opération « lim » (*clôture faible*). Si $\alpha - 1$ existe, posons $\text{lin}^{\alpha} E = \text{lin}\, \text{lin}^{\alpha-1} E$; si α est un nombre ordinal limite, posons $\text{lin}^{\alpha} E = \bigcup \text{lin}^{\beta} E$, $(1 \leqq \beta < \alpha)$; $\text{lin}^1 E = \text{lin}\, E$.

Théorème. — *Si L a une infinité de dimensions et si $1 \leqq \alpha < \Omega$, il existe un sous-ensemble convexe $R'(\alpha)$ de L, tel que* $\text{lin}^{\alpha+1} R'(\alpha) \neq \text{lin}^{\alpha} R'(\alpha)$.

En voici la construction. Soit $\mathfrak{H}$ l'espace réel de Hilbert, infini, séparable et complet. Par un *flat* nous entendons une translation d'un sous-espace fermé. Deux flats sont dits *orthogonaux*, si les sous-espaces y correspondant sont ainsi. Par un *corps* dans le flat M nous entendons un sous-ensemble convexe de M possédant des points intérieurs dans la topologie de $\mathfrak{H}$ restreinte à M. Nous allons définir, par récurrence, les ensembles $D(\alpha)$, appelés *dendrons*. Par un o-*dendron dans le flat M, issu du point a, associé au cône C et, ayant l'axe l* nous entendons un corps $D(0)$ dans M où $D(0) \subseteq C$, $a \in M \cap \bar{D}(0)$, $\bar{C} \subseteq M$ et, où C est un cône droit hypersphérique ouvert et borné dont l est l'axe de rotation et a le sommet. Supposons qu'on ait défini les β-dendrons où $\beta < \alpha$ et où $\alpha \geqq 1$ est donné; définissons un *α-dendron dans le flat M, issu du point $a \in M$, associé au cône ouvert C* (c'est un corps dans M) *et ayant l'axe l* (l est l'axe de rotation de C et a son sommet) que voici. Choisissons une suite infinie $a_1 > a_2 > \ldots > a_n > \ldots$ de points de $l \cap C$ et tendant vers a. Soient M_n des sous-flats de M, orthogonaux deux à deux et orthogonaux à la droite de l.

Soit $\alpha_1 \leqq \alpha_2 \leqq \ldots$ une suite infinie de nombres ordinaux $\geqq 0$ et telle que α est le plus petit nom. ord. plus grand que chaque α_n. Soit C_n un cône ouvert

(1) *Convex sets in linear spaces* (*Duke Math. J.*, 1951, p. 443-466).

et un corps dans M_n, ayant le sommet a_n et tel que $\bar{C}_n \subseteq C$. Soit l_n l'axe de rotation de C_n. Choisissons un α_n-dendron $D(\alpha_n;\, n)$ dans le flat M_n, issu de a_n, associé au cône C_n et ayant l'axe l_n. Chaque ensemble $\bigcup_n D(\alpha_n;\, n)$, $(n=1, 2, \ldots)$ construit ainsi est un α-dendron, $D(\alpha)$.

$D(\alpha)$ est l'union d'une infinité dénombrable (si $\alpha \geqq 1$) de corps connexes qui s'appellent ses *feuilles;* elles sont désignées par des symboles $A(\alpha\,|\,I)$ où I est une suite finie de nombre naturels (qui même peut être vide) : lorsque $A(\alpha_n|\,I;\, n)$ est une feuille de $D(\alpha_n;\, n)$, elle est désignée par $A(\alpha\,|\,I,\, n)$ et le cône y correspondant par $C(\alpha_n\,|\,I,\, n)$. Une feuille $A(\alpha\,|\,I,\, i)$ s'appelle *isolée*, s'il n'existe, dans $D(\alpha)$, qu'un nombre fini de feuilles $A(\alpha\,|\,I, i_1), A(\alpha\,|\,I, i_2), \ldots$. Appelons « *protection* » d'une telle feuille, Prot $A(\alpha\,|\,I,\, i)$, le cône fermé $\bar{C}(\alpha\,|\,I,\, i)$. Si la famille n'est pas isolée, posons Prot $A(\alpha\,|\,I,\, i) = C(\alpha\,|\,I)$. Par le 1-*protection* de $D(\alpha)$ nous entendons l'ensemble

$$\mathrm{Prot}^1 D(\alpha) = \bigcup_I \mathrm{Prot} A(\alpha\,|\,I),$$

où l'union est étendue à toutes les feuilles de $D(\alpha)$. Si $\beta - 1$ existe $(\beta \geqq 2)$ posons $\mathrm{Prot}^\beta D(\alpha) = \mathrm{Prot}^1 \mathrm{Prot}^{\beta-1} D(\alpha)$ et, si β est un nombre ordinal limite, posons $\mathrm{Prot}^\beta D(\alpha) = \bigcup_\gamma \mathrm{Prot}^\gamma D(\alpha)$, $(1 \leqq \gamma < \beta)$.

On démontre que $\mathrm{Prot}^\beta D(\alpha)$ est un dendron. Pour chaque $\alpha < \Omega$ il existe un α-dendron $R(\alpha)$ dont toutes les feuilles sont des corps ouverts et qui, lui-même, et chacune de ses β-protections n'a qu'au plus un nombre fini de feuilles isolées. Soit $R'(\alpha)$ le plus petit ensemble convexe contenant $R(\alpha)$. On démontre que $\mathrm{lin}^{\alpha+1} R'(\alpha) \neq \mathrm{lin}^\alpha R'(\alpha)$.

Étant donné un espace linéaire abstrait L dont la base de Hamel $(e_1, e_{21}, \ldots)$ est énumérable, définissons le produit scalaire de deux vecteurs $x = \Sigma_i e_i \lambda_i$, $y = \Sigma_i e_i \mu_i$ par la somme (nécessairement finie), $(x, y) = \Sigma_i \lambda_i \mu_i$ et complétons l'espace métrique ainsi obtenu. Par ce moyen (²) de « hilbertisation » de L on obtient le théorème proposé.

ANALYSE HARMONIQUE. — *Méthode graphique applicable à l'analyse harmonique et au calcul symbolique.* Note (*) de M. **Gaston Laville**, présentée par M. Eugène Darmois.

L'harmonique de rang n d'une fonction périodique

$$f(\theta) = \mathrm{A}_0 + \sum_{n=1}^{\infty} (\mathrm{A}_n \cos n\theta + \mathrm{B}_n \sin n\theta)$$

(²) William D. Berg et Otton M. Nikodým, *A study of convex sets*, I, II (à paraître dans le *Duke Math. J.*).

(*) Séance du 21 avril 1952.

définie par une courbe d'équation cartésienne $y=f(\theta)$ est donné par la formule

$$\pi(A_n+iB_n)=\int_0^{2\pi} f(\theta)\,e^{in\theta}\,d\theta$$

qui se prête aisément à un calcul graphique.

Le fondamental, en particulier, peut se mettre sous la forme

$$\pi(A_1+iB_1)=\mathfrak{Z}(2\pi)-\mathfrak{Z}(0),$$

en désignant par $\mathfrak{Z}(\theta)$ la fonction complexe $\int_\alpha^\theta f(\theta)e^{i\theta}\,d\theta$.

Le point représentatif de $\mathfrak{Z}$ décrit une courbe $(\mathfrak{Z})$ dont la tangente fait avec l'axe réel l'angle θ et dont le rayon de courbure est égal à l'ordonnée $y=f(\theta)$ de la courbe à analyser.

On pourrait donc tracer approximativement cette courbe par petits éléments d'arcs de cercles se raccordant entre eux. La corde qui joint le point initial et le point final représente la quantité complexe $\pi(A_1+iB_1)$ cherchée.

Cette méthode qui exigerait le tracé de la courbe $(\mathfrak{Z})$ peut être remplacée par le procédé suivant :

La courbe $y=f(\theta)$ peut être découpée en arcs continus dont la courbure conserve le même signe ou présente tout au plus une inflexion. Chacun de ces arcs est assimilable à un arc de courbe du troisième degré en θ auquel correspond un arc de courbe $(\mathfrak{Z})$ dont le point initial et le point final s'obtiennent sans tracer la courbe intermédiaire.

Posant, en effet

$$y=\frac{a}{6}\theta^3+\frac{b}{2}\theta^2+c\theta+d,$$

cette expression représente le rayon de courbure d'une développante d'ordre 3 d'un cercle de rayon a, les constantes b, c, d mesurant respectivement les rayons de courbure pour $\theta=0$ des développantes d'ordre 1, 2 et 3.

Considérant un arc partiel M_0M_3 de la courbe $y=f(\theta)$ compris entre les angles θ_0 et $\theta_1=\theta_0+3\varphi$ (*fig.* 1), on calcule facilement les constantes a, b, c, d au moyen des quatre ordonnées y_0, y_1, y_2, y_3 des points d'abscisses θ_0, $\theta_0+\varphi$, $\theta_0+2\varphi$, θ_1 à l'aide des formules

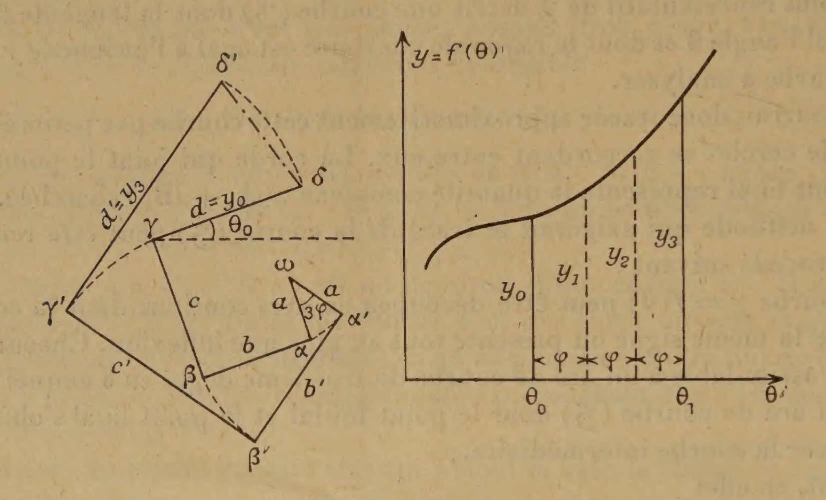
$$\begin{aligned}
a\varphi^3 &= -y_0+3y_1-3y_2+y_3,\\
b\varphi^2 &= 2y_0-5y_1+4y_2-y_3,\\
c\varphi &= -\frac{11y_0}{6}+3y_1-\frac{3y_2}{2}+\frac{y_3}{3},\\
d &= y_0.
\end{aligned}$$

Partant du point δ représentatif de $\mathfrak{Z}(\theta_0)$, on construit l'orthogone $\delta\gamma\beta\alpha\omega$ de côtés respectifs d, c, b, a, le côté d faisant avec l'axe réel l'angle θ_0. On décrit

ensuite l'arc de cercle $\alpha\alpha'$ de rayon a, de centre ω et d'angle 3φ, ce qui détermine un deuxième orthogone $\omega\alpha'\beta'\gamma'\delta'$ dont les sommets sont des points des développantes successives du cercle. Ses côtés se calculent par les formules

$$b' = 3a\varphi + b, \qquad c' = \frac{9a\varphi^2}{2} + 3b\varphi + c, \qquad d' = y_3.$$

Le point δ' représente $\mathfrak{Z}(\theta_1)$. Il servira de point de départ à l'orthogone de l'arc suivant de la courbe $y = f(\theta)$. En opérant ainsi, on arrive à un dernier orthogone dont le dernier point δ' joint au premier de l'orthogone initial définit $\mathfrak{Z}(2\pi) - \mathfrak{Z}(0)$, c'est-à-dire $\pi(A_1 + iB_1)$.



Les calculs effectués pour le fondamental servent pour les harmoniques, pourvu que l'on conserve le même fractionnement de la courbe $y = f(\theta)$ en arcs partiels.

Les orthogones relatifs à l'harmonique de rang n se déduisent de ceux du fondamental, en conservant les rayons d et d', divisant par n les rayons c et c', par n^2 les rayons b et b' et par n^3 les rayons a. La rotation 3φ est multipliée par n. On obtient alors la quantité $n\pi(A_n + iB_n)$. L'épure portant sur des longueurs d, d' égales à celles qui correspondent au fondamental, fournit donc les harmoniques avec la même précision relative. Celle-ci, d'après les essais que nous avons faits sur des fonctions connues, dont les harmoniques sont calculables, semble atteindre 5/1000 environ.

Le procédé s'applique également, avec la même précision et la même rapidité aux développements en intégrales de Fourier, au calcul de l'image d'une fonction par la transformation de Laplace et inversement au calcul de l'original à partir de l'image en utilisant la formule de Mellin-Fourier.

GÉOMÉTRIE ALGÉBRIQUE. — *Variétés covariantes d'immersion et variétés canoniques sur une variété algébrique ou topologique*. Note (*) de M. **Beniamino Segre**, transmise par M. Jacques Hadamard.

1. Dans cette Note je parviens, d'une façon nouvelle, aux *variétés canoniques* des différentes dimensions sur une variété algébrique, par l'intermédiaire de certaines *variétés covariantes d'immersion* d'une variété dans une autre, et en utilisant partout uniquement des *propriétés d'intersection*. Je signale aussi quelques-unes des nombreuses conséquences auxquelles on peut arriver de la sorte.

Pour plus de netteté je me borne au cas algébrique, bien que tous les développements s'étendent d'eux-mêmes à l'anneau formé par les cycles d'une *variété topologique* ou, plus généralement, aux *structures* dont il a été question dans une Note précédente [1].

2. Si $A^{(1)}, A^{(2)}, \ldots, A^{(s)}$ sont des hypersurfaces quelconques d'une variété algébrique V, de dimension v, nous noterons $V_i(A^{(1)}, A^{(2)}, \ldots, A^{(s)})$ la somme des intersections virtuelles de toutes les i-ples non ordonnées d'hypersurfaces A, de sorte que les $V_0 = V, V_1, V_2, \ldots$ constitueront une suite de support V. A une quelconque sous-variété P (pure, de dimension p) de V on peut alors associer une *suite* $\{P_V\} = \{P_{V,0}, P_{V,1}, \ldots\}$ *de support* P, *covariante d'immersion de* P *en* V, définie par la condition suivante : pour chaque s vérifiant $v-p \leq s \leq v$, et en posant $t = s+p-v$, on doit avoir identiquement dans les A :

$$(A^{(1)}A^{(2)}\ldots A^{(s)})_V - (A^{(1)}A^{(2)}\ldots A^{(s)})_V^P = \sum_{i=0}^{t} P_{V,i} V_{t-i}(A^{(1)}, A^{(2)}, \ldots A^{(s)}).$$

Alors, de $P \subset M \subset V$ suit $\{P_V\} = (\{P_M\}\{M_V\})_M$; d'autre part, si $P = (MN)_V$, alors $\{P_V\} = (\{M_V\}\{N_V\})_V$.

Si $v < 2p$, les éléments de la suite $\{P_V\}$ ne sont pas indépendants, puisqu'on a :

$$\tilde{P}_{V,i} = 0 \qquad \text{pour chaque } i \text{ tel que } \quad v-p < i \leq p.$$

En outre, si $v \leq 2p$, il résulte :

$$\tilde{P}_{V,v-p} = (P^2)_V.$$

Des propriétés qui précèdent on peut déduire dans tous les cas une simple *construction* des $P_{V,i}$.

(*) Séance du 21 avril 1952.

(1) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1663. J'emploie ici les notations et la terminologie de cette Note.

3. Si deux sous-variétés M, N de V se coupent suivant une variété P, de dimension $p \geq m+n-v$, leur *intersection residuelle* est donnée par la formule

$$(MN)_V - (MN)_V^P = \sum_{i=0}^{t} \sum_{i=0}^{i} \left((P_{V,j} \tilde{M}_{V,t-j})_M \tilde{N}_{V,t-i} \right)_N,$$

où $t = p + v - m - n$. Ce résultat peut être étendu pour obtenir l'intersection d'un nombre quelconque de sous-variétés de V, résiduelle à une variété donnée.

Par la même méthode on peut aborder et résoudre aussi d'autres problèmes relatifs aux sous-variétés de V et à leurs intersections, et cela même en n'excluant pas que les variétés considérées ont des points multiples ou sont lieux de points singuliers pour certaines des variétés envisagées.

4. Si V est une variété non singulière, son carré $W = V \times V$ est une variété non singulière, de dimension $w = 2v$, dont la variété diagonale est birationnellement identique à V, et peut donc être notée avec le même symbole V. Les variétés covariantes d'immersion de V dans W sont manifestement des invariants birationnels de V, liés d'une façon très simple aux variétés canoniques de V (2). Plus précisément, la variété canonique $i^{\text{ième}}$ de V (de dimension $v - i$), que nous noterons V_i^*, est donnée par la formule

$$V_i^* = (-1)^i \tilde{V}_{W,i},$$

qui, dans le cas particulier $i = v = 2$, est équivalente à un résultat de Comessatti.

On démontre aussi que, si U et V sont deux variétés algébriques quelconques, en posant $W = U \times V$ on a sur W

$$W_i^* = \sum_{j=0}^{i} U_j^* \times V_{i-j}^*.$$

5. Si $P \subset V$, les suites formées par les systèmes canoniques de P, V sont liées à la suite des variétés covariantes d'immersion de P dans V par les relations

$$P_{V,i} = (-1)^i \sum_{j=0}^{i} (P_j^* \tilde{V}_{i-j}^*)_V \qquad (i = 0, 1, 2, \ldots).$$

En tenant compte du n° 2, on en déduit par exemple que de $P = (MN)_V$ suit

---

(2) A côté des hypersurfaces canoniques, connues depuis longtemps, les variétés canoniques des variétés algébriques ont été introduites pour la première fois par M. Severi dans le cas des surfaces. Le cas des variétés à trois ou plus dimensions a été traité ensuite par B. Segre, Eger et J. A. Todd. Une extension partielle aux variétés complexes, douées d'une métrique hermitienne, est due à MM. Chern et Hodge.

$\{P^\star\} = (\{M^\star\}\{N^\star\}\{\tilde{V}^\star\})_V$. D'autre part, pour chaque sous-variété P de V, de dimension $p \geqq v/2$, on a

$$\sum_{j=0}^{i} (\tilde{P}_j^\star V_{i-j}^\star)_V = \begin{cases} 0 & \text{si } v-p < i \leqq p \\ (-1)^{v-p}(P^2)_V & \text{si } i = v-p. \end{cases}$$

Ici on peut, en particulier, poser $P = V_h^\star$, avec $1 \leqq h \leqq v/2$, ce qui, pour $v \geqq 2$, donne des *liens entre les variétés canoniques de* V *et les variétés canoniques de ces variétés canoniques*.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Remarques sur un théorème d'interpolation.* Note de M. **André Blanc-Lapierre**, présentée par M. Louis de Broglie.

On précise quelques propriétés d'une classe de fonctions aléatoires stationnaires $X(t)$ telles que les valeurs de la fonction pour t quelconque soient déterminées par la connaissance des valeurs $X(t_0 + n\lambda)$ prises par X pour des instants régulièrement disposés sur l'axe des t (n entier).

On sait que, sous des conditions très générales, si une fonction réelle $u(t)$ a un spectre limité à la bande de fréquences $-F \leqq \nu \leqq +F$, la connaissance de cette fonction est équivalente à la connaissance des valeurs qu'elle prend pour tous les points de la suite

$$t_n = t_0 + \frac{n}{2F}, \tag{1}$$

où t_0 est une constante arbitraire et n un entier positif, négatif ou nul [1]. En effet, on peut alors utiliser la formule d'interpolation suivante :

$$u(t) = \sum_{-\infty}^{+\infty} u\left(\frac{n}{2F}\right) \frac{\sin 2\pi F\left(t - \frac{n}{2F}\right)}{2\pi F\left(t - \frac{n}{2F}\right)}. \tag{2}$$

Cette formule joue un rôle important dans la théorie de l'information; elle permet de ramener l'étude de la fonction continue $u(t)$ à celle de la suite $u(n/2F)$. Je me propose d'indiquer ici un théorème qui, à certains égards, peut être considéré comme une réciproque du théorème précédent.

D'une part, nous allons considérer l'ensemble (Γ) des fonctions aléatoires X possédant les propriétés suivantes :

---

(1) *Voir* par exemple C. E. Shannon, *The Mathematical Theory of Communication*, (The University of Illinois press, Urbana, 1949) ou Aigrain, *La transmission de l'Information.* Réunions d'études et de mise au point sur la Cybernétique organisées par M. Louis de Broglie, Éditions de la Revue d'Optique, Paris, 1950. M. B. Van Der Pol, dans un rapport interne de l'Union Radioscientifique internationale, a donné une très intéressante démonstration de ce théorème (décembre 1950).

a. Ce sont des fonctions réelles strictement stationnaires et stationnaires d'ordre deux [2];

b. on suppose $E\{X\} \equiv 0$;

c. en désignant par $F(\nu)$ la fonction de distribution dans le spectre de puissance moyenne de X, on suppose que les $dF(\nu)$ sont tous positifs pour $-F \leqq \nu \leqq +F$ et nuls ailleurs.

D'autre part, nous dirons qu'une fonction aléatoire possède la propriété P si elle donne lieu à une formule d'interpolation du type suivant :

$$X(t) = \sum_{-\infty}^{+\infty} X(t_0 + n\lambda)\varphi(t - t_0 - \lambda n) \tag{3}$$

où la sommation est prise au sens de limite en moyenne quadratique, φ étant une fonction de t, t_0 et λ étant des constantes et n un entier positif, négatif ou nul par rapport auquel porte la sommation.

Théorème 1. — *Si une fonction* Γ *possède la propriété* P, *les variables aléatoires* $X(t_0 + n\lambda)$ *étant non corrélées, on peut affirmer :*

$$\lambda = \frac{1}{2F}; \tag{4a}$$

$$\varphi(t) = \frac{\sin 2\pi F t}{2\pi F t}; \tag{5b}$$

c. Le spectre de X *est uniforme sur* $-F + F$. — La démonstration repose essentiellement sur les deux remarques suivantes :

a. si l'on calcule $E\{X(t_0 + n\lambda)X(t)\}$, on voit que φ doit être identique, à un facteur multiplicatif constant près, à la fonction de corrélation C relative à X;

b. à partir de l'expression $E\{X(t)X(t-\tau)\}$ calculée d'après (3), on voit aisément que $\varphi(\tau)$ doit satisfaire la relation

$$\lambda\varphi(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(u)\,\varphi(\tau - u)\,du. \tag{6}$$

Théorème 2. — *Si une fonction de* Γ *possède la propriété* P, *les variables aléatoires* X *étant indépendantes, on peut, aux conclusions du théorème* 1, *ajouter que* $X(t)$ *est stationnaire laplacienne* [3].

Désignons par $\Psi(u)$ le logarithme de la fonction caractéristique relative à $X(t_0)$. La démonstration du théorème 2 suppose la possibilité de pouvoir développer $\Psi(u)$ en série entière près de l'origine. Elle repose sur le fait que,

---

[2] A. Blanc-Lapierre, *Revue Scientifique*, novembre 1947, p. 1027.

[3] A. Blanc-Lapierre, Thèse de Doctorat, Masson, éditeur, Paris 1945.

d'après (3), si les $X(t_0+n\lambda)$ sont indépendants, on doit avoir, pour tout t,

$$\Psi(u)=\sum_{(n}\Psi[u\varphi(t-t_n)], \tag{7}$$

avec $t_n=t_0+n/2F$ et φ conforme à (5).

MÉCANIQUE. — *Stabilité de l'équilibre élastique des matériaux. Cas des corps sans cohésion et des liquides.* Note de M. **Albert Kammerer**, présentée par M. Henri Beghin.

Nous avons montré [1] comment on peut traduire mathématiquement l'équilibre limite d'un *milieu élastique* soumis à un système *uniforme* de contraintes principales σ_i (dilatations linéaires principales ε_i); en faisant $i=1, 2, 3$,

$$\varepsilon_i=\frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)}[(1-\nu)\varepsilon_i+\nu\varepsilon_j+\nu\varepsilon_K]-a_1\varepsilon_i^2-a_2(\varepsilon_j^2+\varepsilon_K^2)-2a_2\varepsilon_i(\varepsilon_j+\varepsilon_K)-a_3\varepsilon_j\varepsilon_K; \tag{1}$$

i, j et K, égaux à 1, 2, 3, sont différents entre eux; E, module d'Young, ν coefficient de Poisson, a_1, a_2, a_3, coefficients positifs, caractérisent la matière. La condition traduisant l'équilibre limite est

$$\frac{D(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)}{D(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3)}=0. \tag{2}$$

1° $E=0$, $\nu\neq 0,5$. — Les seconds membres de (1) sont des polynomes homogènes du deuxième degré et (2), un polynome homogène du troisième degré.

Lorsque $\sigma_2=\sigma_3$, (2) se réduit à

$$\frac{D(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)}{D(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3)}=[(2a_2-a_3)\varepsilon_1+2(a_1-a_2)\varepsilon_2]\Delta_2=0, \tag{3}$$

Δ_2 étant homogène et du deuxième degré; (3) fournit alors trois valeurs de $\varepsilon_2/\varepsilon_1$ qui, portées dans (1), avec $E=0$, donnent

$$-\sigma_1=K'_1\varepsilon_1^2, \qquad -\sigma_1=K''_1\varepsilon_1^2, \qquad -\sigma_1=K'''_1\varepsilon_1^2;$$
$$-\sigma_2=K'_2\varepsilon_1^2, \qquad -\sigma_2=K''_2\varepsilon_1^2, \qquad -\sigma_2=K'''_2\varepsilon_1^2.$$

Ces trois groupes de relations représentent, dans le plan $O\sigma_1\sigma_2$ ($\sigma_2=\sigma_3$), trois droites passant par l'origine; la zone de stabilité, tout entière dans l'angle correspondant à σ_1 et σ_2 négatives, est limitée par deux de ces droites;

---

[1] *Comptes rendus*, **227**, 1948, p. 1144; **229**, 1949, p. 1121; **231**, 1950, p. 681 et *Les Propriétés mécaniques des Solides réels et la Théorie de l'Élasticité*, n° **1161** des *Actualités Scientifiques*, Hermann, Paris.

lorsque a_2 et a_3 sont nuls, celles-ci deviennent les portions négatives des axes $O\sigma_1$ et $O\sigma_2 (\sigma_2 = \sigma_3)$.

Ces résultats sont identiques aux conditions classiques de l'équilibre des massifs pulvérulents *sans cohésion*. Lorsque $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \varepsilon$,

$$\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = \sigma = -(a_1 + 6a_2 + a_3)\varepsilon^2,$$

la courbe représentant ε en fonction de σ admet alors l'axe des ε comme tangente à l'origine.

On peut retrouver ces résultats en supposant que la matière est formée d'une infinité de sphères identiques, disposées symétriquement :

a. La dilatation linéaire ε sous l'action d'une compression hydrostatique σ, proportionnelle au rapprochement des centres de deux sphères se touchant en un point, et pressées par une force proportionnelle à σ, est (théorie de Hertz)

$$\varepsilon = \sqrt[3]{\frac{3(1-\nu_1^2)^2}{E_1^2}\sigma^2},$$

E_1 et ν_1 correspondant à la matière constituant les sphères.

La courbe $\varepsilon(\sigma)$ est tangente à l'axe $O\varepsilon$; σ est cependant proportionnelle à $\varepsilon^{3/2}$ au lieu de ε^2.

b. On admet que la rupture de l'équilibre est provoquée par la condition

$$T > fN,$$

N, force normale au contact de deux sphères, T, force tangentielle; f, coefficient de frottement; lorsque σ_1 est différente de $\sigma_2 = \sigma_3$ on retrouve, dans le plan $O\sigma_1\sigma_2$, les deux droites précédentes.

2° $E = 0$, $\nu = 0,5$. — C'est le cas des liquides. Les trois contraintes principales en un point sont égales entre elles, ainsi que les ε; par suite

$$\sigma = K\varepsilon - A\varepsilon^2,$$

K étant la limite de $E/(1-2\nu)$; (2) se réduit à

$$\frac{d\sigma}{d\varepsilon} = K - 2A\varepsilon = 0, \qquad \text{soit} \quad \varepsilon = \frac{K}{2A}.$$

La stabilité est donc assurée lorsque

$$\sigma \leq \frac{K^2}{4A},$$

$K^2/4A$ étant positif et non nul puisque K, égal au triple de l'inverse du coefficient de compressibilité, est différent de zéro.

On retrouve ainsi l'existence pour les liquides d'états élastiques stables de traction triple, pourvu que cette traction reste inférieure à la limite $K^2/4A$, la stabilité étant toujours assurée en compression hydrostatique.

HYDRAULIQUE. — *Arrêt instantané du débit des turbines en tête d'un canal de fuite en charge en l'absence de chambre d'équilibre*. Note de MM. **Léopold Escande** et **Jean Nougaro**, transmise par M. Charles Camichel.

Étude analytique et graphique des grands coups de bélier de dépression produits par un arrêt instantané du débit dans un canal de fuite fonctionnant en charge, sans adjonction de cheminée d'équilibre.

Le canal peut comporter ou non un dispositif d'entrée d'air : un clapet, solution imaginée par M. A. Caquot, ou puits d'aération (*fig.* 1).

A. *Aucun dispositif d'aération.* — Une cavitation franche s'établit d'emblée : la cavité croît jusqu'à l'instant t_1 où son volume devient Ω_1, puis elle se referme à l'instant $2t_1$ où naît une surpression très forte.

La méthode analytique donne, $Q_0 = f W_0$ désignant le débit du régime permanent initial, y_a la pression atmosphérique, et a la célérité des ondes :

$$t_1 = \frac{LW_0}{g(y_0 + y_a)}, \qquad \Omega_1 = \frac{Lf}{y_0 + y_a}\frac{W_0^2}{2g}, \qquad \xi_M = \frac{aW_0}{g}.$$

Application numérique :

$$L = 750\ \text{m}, \qquad f = 28,3\ \text{m}^2, \qquad Q_0 = 70\ \text{m}^3/\text{s},$$
$$a = 1250\ \text{m/s}, \qquad y_0 = 5\ \text{m}, \qquad y_a = 10\ \text{m},$$
$$t_1 = 12,6\ \text{s}, \qquad \Omega_1 = 444\ \text{m}^3, \qquad \xi_M = 315\ \text{m}.$$

La méthode graphique de Bergeron (*fig.* 2) donne les mêmes valeurs.

B. *Clapet.* — Après le déclenchement, le clapet s'ouvre, l'air pénètre et occupe un volume qui devient maximum et égal à Ω_1 à l'instant t_1 ; ensuite le clapet se referme et le reflux de l'eau comprime l'air jusqu'au volume minimum Ω_2, la pression étant alors égale à $y_M = y_0 + \xi_M$. On obtient

$$t_1 = \frac{LW_0}{gy_0}, \qquad \Omega_1 = \frac{Lf}{y_0}\frac{W_0^2}{2g}, \qquad y_M = y_a\left(\frac{\Omega_1}{\Omega_2} - 1\right),$$
$$(y_0 + y_a)(\Omega_1 - \Omega_2) = y_a\Omega_1 \operatorname{Log}\frac{\Omega_1}{\Omega_2},$$
$$t_1 = 37,8\ \text{s}, \qquad \Omega_1 = 1332\ \text{m}^3, \qquad \Omega_2 = 551\ \text{m}^3, \qquad \xi_M = 9,18\ \text{m}.$$

La méthode graphique (*fig.* 3) donne les mêmes résultats, à 1 % près.

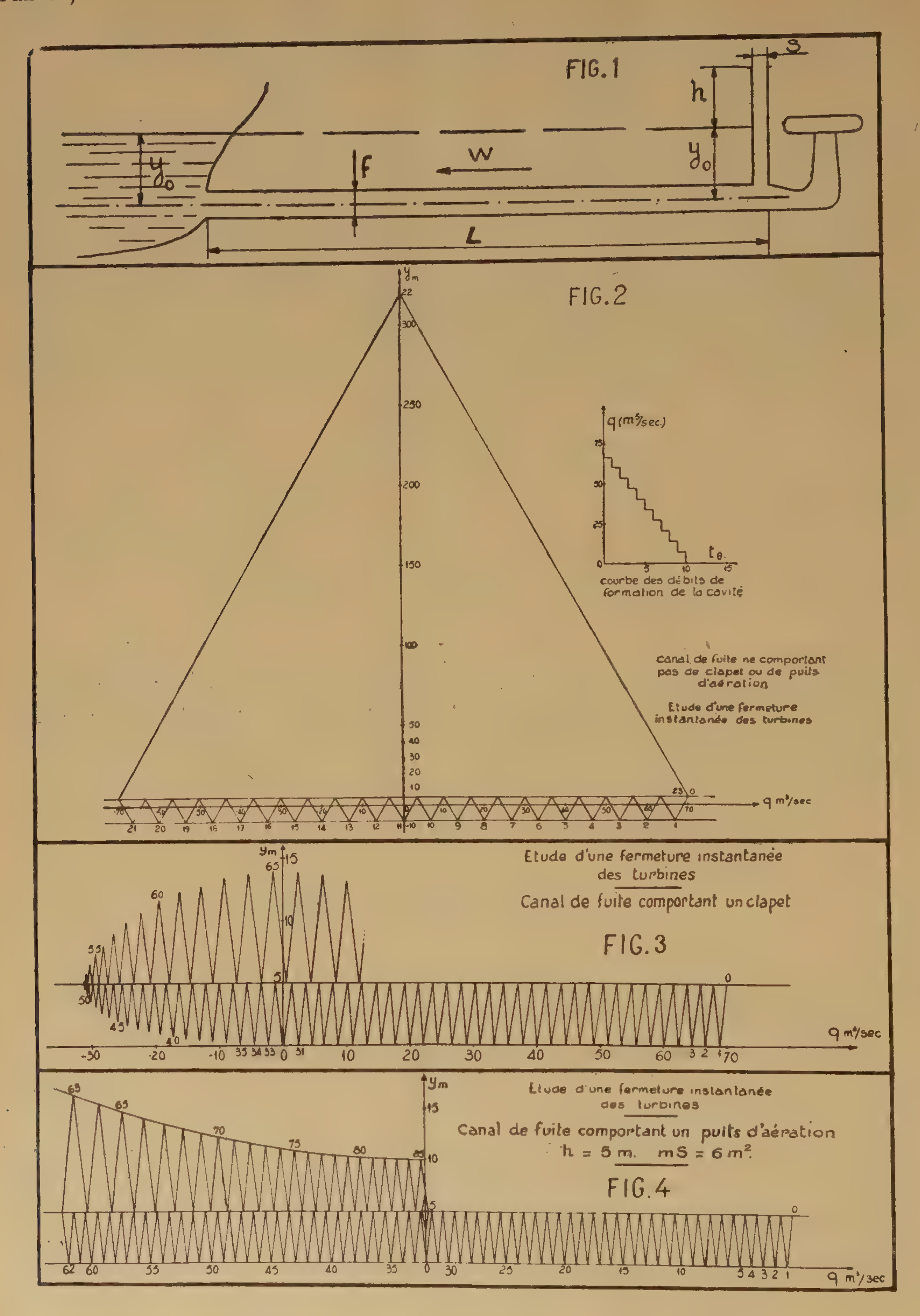
C. *Puits d'aération.* — La poche d'air se forme, comme dans le cas du clapet, jusqu'à l'instant t_1 ; l'air est ensuite refoulé jusqu'à l'instant $2t_1$, puis l'eau, arrivant avec le débit Q_0, s'échappe à travers le puits, en obéissant à une loi débit-pression du type $y = y_0 + h + (Q^2/2gm^2s^2)$.

La méthode analytique donne pour t_1 et Ω_1 les mêmes valeurs que dans le cas du clapet et la pression maximum devient $y_M = y_0 + \xi_M = y_0 + h + (Q_0^2/2gm^2s^2)$.

Le volume total de l'eau déversée est égal à

$$\Omega = \frac{Lm^2s^2}{f}\operatorname{Log}\left[1 + \frac{f^2}{m^2s^2}\frac{W_0^2}{2gh}\right].$$

La méthode graphique (*fig.* 4) donne des résultats sensiblement comparables, si la hauteur et la section du puits sont notables.



Conclusion. — Dans le cas des fermetures instantanées, la surpression, généralement inadmissible dans le cas de la cavitation, est fortement réduite avec le dispositif du clapet ou du puits, le premier étant nettement plus économique.

ASTROPHYSIQUE. — *Variation de la température effective et du rayon d'une Céphéide.* Note (*) de Mlle **Renée Canavaggia** et M. **Jean-Claude Pecker**, présentée par M. André Danjon.

Méthode de détermination de la variation du rayon et de la température effective d'une céphéide. D'une première application de la méthode à δ *Cep*, il ressort que rayon et température sont en phase avec l'éclat, ce qui fait disparaître le décalage de phase, tel qu'il résultait de l'analyse des mesures de vitesses radiales.

Nous présentons sous forme graphique une méthode qui donne la variation de température effective d'une céphéide (δ *Cephei*) et la variation relative de son rayon, à partir des *mesures* de photométrie en six couleurs de Stebbins, et de *modèles* d'atmosphères stellaires. Exposons la méthode sur un exemple. Le tableau ci-après donne les magnitudes de Stebbins (1) (rapportées à ε *Cephei*) pour deux phases et pour les couleurs I à V (nous ne nous occuperons pas ici de la couleur U).

		V.	B.	G.	R.	I.
Pour la phase $\varphi = 0,05$.....	$m =$	$-0,43$	$-0,54$	$-0,68$	$-0,83$	$-1,01$
Pour la phase $\varphi' = 0,65$.....	$m' =$	$+0,86$	$+0,44$	$+0,10$	$-0,28$	$-0,63$
	$0,4\,(m'-m) =$	0,516	0,392	0,312	0,220	0,152

On a d'une façon générale $m_\nu = -0,4 \log F_\nu R^2 + \text{const.}$ Posons $F_\nu = \pi B_\nu(\theta_\nu)$, où B_ν est la fonction de Planck. Cette relation définit la température de brillance θ_ν pour la fréquence considérée. La dernière ligne du tableau donne donc pour chaque couleur

$$0,4(m'_\nu - m_\nu) = \log B_\nu(\theta_\nu) - \log B_\nu(\theta'_\nu) - 2\log\frac{R'}{R}.$$

Portons sur une réglette (*fig.* 1) les valeurs *mesurées* : $Oi = 0,152$; $Or = 0,220$, etc. (on reconnaît dans ir par exemple, au facteur 0,4 près, la différence de deux indices de couleur $(m'_R - m'_I) - (m_R - m_I)$.

Nous avons d'autre part *calculé* quatre modèles d'atmosphères ($\theta_e = 0,65$; 0,75; 0,85; 0,95) et les flux correspondants aux cinq écrans de Stebbins [coefficients d'absorption selon Vitense (2)]. En portant en abscisses $\theta_e = 0,65$...

(*) Séance du 21 avril 1952.

(1) *Astrophys. J.*, 101, 1945, p. 47.

(2) *Z. Astrophys.*, 28, 1951, p. 81.

et en ordonnées $\log B_{\nu_{\theta_e}} - \log B_{\nu_{\theta_e=0,95}} \ldots$, ceci pour chacune des cinq couleurs, nous construisons le *diagramme en éventail* de la figure 1. On obtient ainsi cinq courbes. Le choix de la température de référence (ici 0,95) a très peu d'influence sur l'allure du diagramme en raison des faibles courbures. De plus, nous avons calculé quatre jeux de quatre modèles avec les gravités $\log g = 1,3$; 1,7; 2,3; 2,7 : le diagramme est pratiquement indépendant de la gravité.

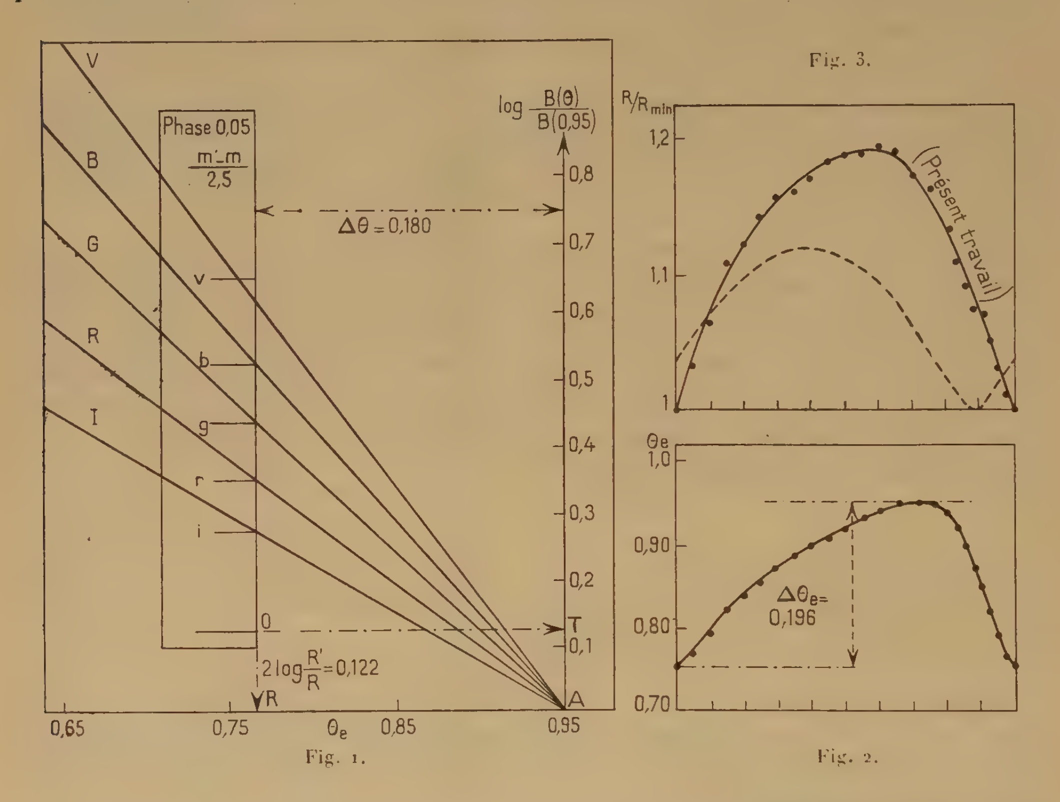


Fig. 1. Fig. 3. Fig. 2.

Appliquons maintenant la réglette comme l'indique la figure 1, en essayant de faire coïncider les points *i*, *r*, *g*, *b*, *v*, avec les courbes AI, AR, AG, AB, AV. Voyant qu'il était facile d'obtenir une bonne coïncidence pour les points *i*, *r*, *g*, nous nous sommes limités à ces points, la position des points *b* et *v* devant être sensiblement affectée par les raies qui masquent le fond continu dans ces régions spectrales.

L'intervalle OT donne $\Delta\theta_e$ entre les phases φ et φ'; la hauteur OR donne $2 \log R'/R$.

La méthode consiste en somme à utiliser les doubles différences de magnitudes (représentées par *ir*, *ig*) qui dépendent seulement des températures, pour isoler, dans les différences de magnitudes de même indice (O*i*, O*r*, O*g*) la part qui revient aux rayons.

La figure 2 donne la variation de la température effective à une constante

additive près (choix de $\theta_e = 0{,}95$ pour la phase $\varphi' = 0{,}65$). La figure 3 donne la variation du rayon rapportée au rayon minimum. L'origine des phases est la phase du maximum UV de Stebbins.

Les deux variations sont sensiblement en phase. Ce résultat est incompatible avec l'interprétation des vitesses radiales en termes de rayon, telle qu'on l'a couramment admise jusqu'ici (la figure 3 donne en pointillé la variation du rayon déduite de telles études).

Le graphique, appliqué aux étoiles en général, doit aussi permettre de préciser la signification des *couleurs* de Stebbins et Whitford.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Synchronisation des oscillateurs décrits par des équations non linéaires.* Note (*) de M. **Augustin Blaquière**, présentée par M. Louis de Broglie.

Il a été commode, dans une Note précédente ([1]), de mettre l'équation qui régit un auto-oscillateur sous la forme générale $H_{op} V = 0$. Nous étudierons ici l'excitation forcée en ajoutant à la même équation un second membre sinusoïdal donné $E_0 \sin(\omega t + \varphi)$. Nous envisagerons toujours le cas où $H_{op} V$ peut être mis sous la forme d'un développement tel que

$$H_{op} V \equiv (H_1)_{op} V + (H_3)_{op} V^3$$

$(H_1)_{op}$ et $(H_3)_{op}$ étant des opérateurs linéaires, et nous remplacerons, suivant la même méthode, H_{op} par $(H_1)_{op} + (3a^2/4)(H_3)_{op}$. L'équation que nous nous proposons d'étudier se ramène donc à

$$\left[(H_1)_{op} + \frac{3a^2}{4}(H_3)_{op}\right] V = E_0 \sin(\omega t + \varphi). \tag{1}$$

Suivant une méthode classique, l'opérateur du premier membre peut alors être remplacé par $H_i(a, j\omega) \equiv H_1(j\omega) + (3a^2/4) H_3(j\omega)$, et l'équation précédente par

$$H_i a e^{j\psi} = E_0 e^{j\varphi}. \tag{2}$$

Ce résultat conduit naturellement à remplacer le diagramme $H_i(a, j\omega)$ du plan complexe, considéré antérieurement, par le diagramme $a H_i(a, j\omega)$ dont nous désignerons les courbes équi-amplitude par (a), et les courbes équi-pulsation par (ω). Si l'on suppose tracé ce réseau de courbes (a) et (ω), l'équation (2) peut être résolue graphiquement au moyen de la construction suivante aisément justifiée :

Nous prenons, sur le plan complexe des H_i, le point M_0 d'affixe $E_0 e^{j\varphi}$, nous

(*) Séance du 31 mars 1952.

([1]) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 345.

traçons un cercle de centre l'origine, de rayon E_0, qui coupe la courbe (ω) (ω étant ici la pulsation d'attaque) au point M.

1° L'angle des rayons vecteurs OM et OM_0 a pour valeur ψ.

2° La courbe $(aH_i)_a$ passant par M définit la valeur de l'amplitude de la solution.

Pour que cette construction soit valable, il faut évidemment que le cercle envisagé coupe la courbe (ω) donnée, il faut de plus que la solution ainsi trouvée soit stable.

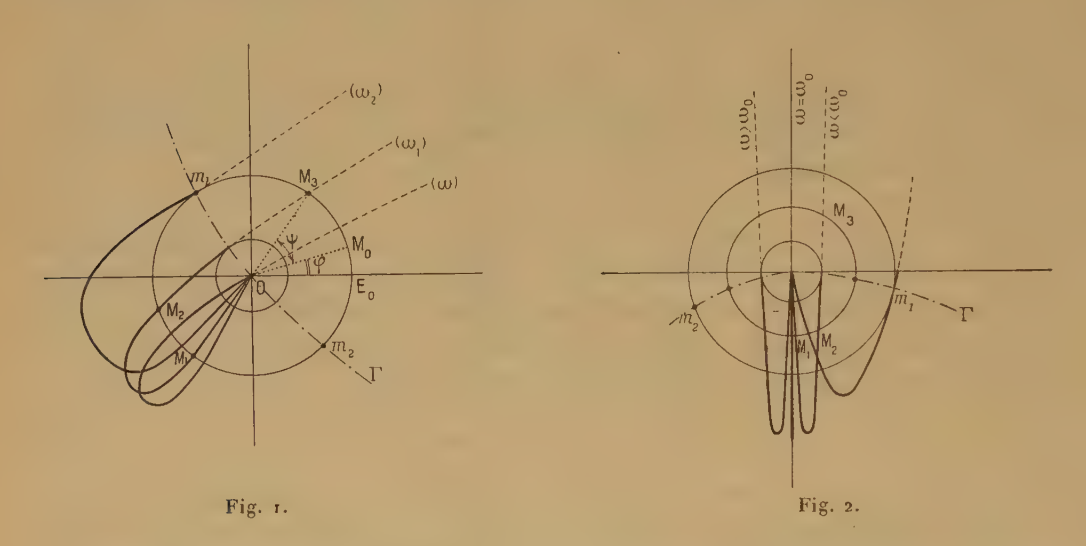


Fig. 1. Fig. 2.

1° *Limite de synchronisation.* — La première condition dépend de la forme du diagramme tracé à l'avance. L'aspect de ce diagramme, au voisinage de l'origine O, est indépendant de la forme de l'expression $H_i(a, j\omega)$. Les courbes (ω), en effet, sont toutes issues de O (pour $a = 0$); parmi elles, celle qui correspond à la pulsation libre ($E_0 = 0$) est une boucle fermée (qui peut s'aplatir suivant un segment de droite) puisque $aH_i(a, j\omega)$ s'annule pour $a = 0$ et $a = a$ stab. La forme des courbes voisines s'en déduit aisément (*fig.* 1) et il résulte de cette disposition que le cercle de centre O coupe certainement les courbes (ω) en trois points au moins si le rayon est assez petit, et ω assez voisin de ω_0. L'un de ces points correspond au cas où a est petit, et il est facile de montrer que la solution de ce problème sensiblement linéaire est instable si la condition d'entretien est vérifiée. Les autres points représentent des oscillations synchronisées dont nous allons discuter la stabilité.

La limite de la plage de synchronisation apparaît lorsque le cercle est tangent à la courbe (ω) considérée, et il est possible de déterminer le lieu de ces points de contact (même pour les grandes valeurs de E_0) quand ω varie (courbe limite Γ en trait mixte de la figure 1). On en déduit la largeur de la plage de synchronisation pour une valeur de E_0 donné. Cette plage est repré-

sentée sur le dessin par la portion de la courbe limite Γ intérieure au cercle de rayon E_0.

2° *Stabilité des solutions synchronisées.* — Une méthode qu'il serait trop long de développer ici, mais qui sera donnée dans le mémoire détaillé, nous a conduit à la condition de stabilité des solutions :

On suppose que la solution trouvée subisse une petite modification ΔV de module ε, et l'on cherche une équation différentielle du second ordre décrivant l'évolution ultérieure de ε. Cette équation peut être formée de la façon suivante :

1° On remplace $H(a, j\omega)$ par $H(a, j\omega + q)$, q étant l'opérateur d/dt;

2° On néglige dans l'expression précédente les termes du second ordre en q et au delà (ce qui est justifié si ε est lentement variable);

3° L'équation cherchée, du second ordre à coefficients constants est :

$$\left[1 + a^2 \frac{\partial}{\partial(a^2)}\right] |H(a, j\omega, q)|^2 \varepsilon = 0. \tag{3}$$

3° *Application.* — L'étude graphique précédente a été appliquée à l'équation de Van der Pol $v'' - 2\varepsilon\omega_0(1 - v^2/v_0^2)v' + \omega_0^2 v = B\omega^2 \sin\omega t$ pour laquelle le graphique prend la forme (2). L'application de la formule (3) redonne tous les résultats établis différemment par Van der Pol.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les représentations spinorielles.* Note (*) de M. **Friedrich L. Bauer**, présentée par M. Louis de Broglie.

M. L. Michel a démontré récemment ([1]) qu'il est possible de construire cinq scalaires, huit vecteurs, neuf bivecteurs, huit pseudovecteurs et cinq pseudoscalaires relativistes avec quatre fonctions d'ondes d'une équation de Dirac. Ce résultat est un cas particulier du théorème suivant :

Soit ${}^{n}O(m_1, m_2, m_3, \ldots, m_\nu)$ *une représentation du groupe orthogonal à n dimensions qui est caractérisée par le tableau* $(m_1, m_2, \ldots, m_\nu)$ ([2]).

Les représentations primitives sont celles ${}^{n}O(1/2, 1/2, \ldots, 1/2)$ de l'algèbre de Clifford, dont l'algèbre de Dirac est un cas spécial. La fusion de cette représentation N-fois avec elle-même est désignée par ${}^{n}O(1/2, \ldots, 1/2)^{N}$. Alors on a :

Théorème I*a*. — *Dans la fusion* ${}^{n}O(1/2, 1/2, \ldots, 1/2)^{N}$, *la représentation* ${}^{n}O(m_1, m_2, \ldots, m_\nu)$ *et son associée ou la représentation associée d'elle-même*

(*) Séance du 16 avril 1952.

([1]) *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 793.

([2]) H. Weyl, *Classical Groups*, Princeton, 1946.

apparaît un nombre de fois égal au degré de la représentation irréductible

$$
{}^{N}O\Big(\underbrace{\frac{n}{2},\frac{n}{2},\ldots,\frac{n}{2}}_{\frac{N}{2}-m_1},\underbrace{\frac{n}{2}-1,\frac{n}{2}-1,\ldots,\frac{n}{2}-1}_{m_1-m_2},\underbrace{\frac{n}{2}-2,\frac{n}{2}-2,\ldots,\frac{n}{2}-2}_{m_2-m_3},\ldots,\underbrace{0,0,\ldots,0}_{|m_\nu|-\frac{1}{2}\ \text{ou}\ |m_\nu|}\Big)
$$

(*Pour* $n=2\nu$, *pair*).

THÉORÈME I*b*. — *Dans la fusion* ${}^{n}O(1/2, 1/2, \ldots, 1/2)^{N}$, *la représentation* ${}^{n}O(m_1, m_2, \ldots, m_\nu)$ *apparaît un nombre de fois égal au degré de la représentation irréductible*

$$
{}^{N}O\Big(\underbrace{\frac{n}{2},\frac{n}{2},\ldots,\frac{n}{2}}_{\frac{N}{2}-m_1},\underbrace{\frac{n}{2}-1,\frac{n}{2}-1,\ldots,\frac{n}{2}-1}_{m_1-m_2},\underbrace{\frac{n}{2}-2,\frac{n}{2}-2,\ldots,\frac{n}{2}-2}_{m_2-m_3},\ldots,\underbrace{\frac{1}{2},\frac{1}{2},\ldots,\frac{1}{2}}_{m_\nu-\frac{1}{2}\ \text{ou}\ m_\nu}\Big)
$$

divisé par le degré de la représentation irréductible ${}^{N}O(1/2, 1/2, \ldots, 1/2)$

(*Pour* $n=2\nu+1$, *impair*).

La preuve est basée sur le fait, qu'une représentation, en diminuant la dimension, provoque la décomposition d'une même structure, qu'un résultat de fusion se compose des fusions successives. On peut vérifier cela avec les théorèmes de ramification et de fusion [3].

Nos théorèmes sont importants pour la méthode de fusion dans la Théorie des particules à spin de M. L. de Broglie : ils donnent directement le nombre et le type des équations d'onde d'un degré de fusion.

Nous allons appliquer le théorème à l'exemple de M. Michel. Le scalaire, c'est-à-dire la représentation ${}^{4}O(00)$, demande la représentation avec un tableau, où le chiffre 2 existe deux fois, les autres chiffres 1 et 0 n'existent pas. En effet, la représentation ${}^{4}O(22)$ est de degré 5. On obtient de cette manière toutes les autres multiplicités mentionnées, et aussi trois représentations ${}^{4}O(20)$, quatre ${}^{4}O(21)$ et une ${}^{4}O(22)$, qui ne sont pas citées là.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la théorie relativiste des forces nucléaires. V. Les propriétés du système neutron-proton aux faibles énergies.* Note (*) de M. **Maurice Lévy**, présentée par M. Louis de Broglie.

On calcule les quantités qui caractérisent le système neutron-proton aux faibles énergies, en utilisant l'interaction produite par un champ mésique pseudoscalaire symétriquement chargé qui a été calculée dans une Note précédente [1]. L'accord avec les résultats expérimentaux est satisfaisant.

---

(3) F. Bopp et F. L. Bauer, *Z. Naturf.*, 4*a*, 1949, p. 611, formules (77) et (79).

(*) Séance du 21 avril 1952.

(1) M. Lévy, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1671. *Voir* aussi *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 815, qui sera désigné par I dans la suite.

Pour simplifier le calcul, sans modifier de façon sensible la forme de l'interaction, nous utilisons le potentiel non relativiste pour les distances supérieures ou égales à une certaine valeur r_0, de l'ordre de $\hbar/Mc$, et un potentiel infiniment répulsif pour $r < r_0$. Dans ces conditions, la transformée de Fourier $\psi^{(0,0)}(\mathbf{r})$ de l'amplitude $\mathbf{a}^{(0,0)}(\mathbf{p})$, solution de (I, 4), obéit à l'équation de Schrödinger avec la condition aux limites $\psi^{(0,0)}(\mathbf{r}_0) = 0$. Le potentiel $V(r)$, pour $r \geq r_0$ peut s'écrire

$$(1) \qquad V(r) = V_c(r) + V_t(r) S_{12},$$

où nous avons posé $S_{12} = 3(\boldsymbol{\sigma}_1 . \mathbf{r})(\boldsymbol{\sigma}_2 . \mathbf{r})/r^2 - \boldsymbol{\sigma}_1 . \boldsymbol{\sigma}_2$, et où $V_c(r)$ et $V_t(r)$ désignent respectivement les forces centrale et tensorielle, qui ont pour expression

$$(2) \quad V_c = -\frac{G^2}{4\pi}\left(\frac{\mu}{2M}\right)^2 \frac{e^{-\mu r}}{r} - 3\left(\frac{G^2}{4\pi}\right)^2\left(\frac{\mu}{2M}\right)^2 \frac{1}{\mu r^2}\left\{\frac{2}{\pi} K_1(2\mu r) + \frac{\mu}{2M}\left[\frac{2}{\pi} K_0(\mu r)\right]^2\right\},$$

$$(3) \qquad V_t = -\frac{G^2}{4\pi}\left(\frac{\mu}{2M}\right)^2\left[1 + \frac{3}{\mu r} + \frac{3}{(\mu r)^2}\right]\frac{e^{-\mu r}}{r}.$$

Les deux constantes $G^2/4\pi$ et r_0, qui sont déterminées à partir de l'énergie de liaison du deutéron et de la longueur de collision dans l'état ${}^1S$ correspondant à une énergie nulle, ont pour valeur

$$(4) \qquad \frac{G^2}{4\pi} = 9,7 \pm 1,3, \qquad r_0 = (0,38 \pm 0,03)\frac{\hbar}{\mu c}.$$

a. États ${}^1S$. — Posant $\psi^{(0,0)}(\mathbf{r}) = \varphi_0(\mathbf{r})/r$, l'équation correspondante est intégrée numériquement en partant de la valeur asymptotique $\Phi_0(\mathbf{r}) \sim 1 + (r/a_s)$, où a_s est la longueur de collision pour une énergie nulle. La longueur effective d'interaction a pour valeur

$$(5) \qquad {}^1(r_c) = 2\int_0^{+\infty}\left[\left(1 + \frac{r}{a_s}\right)^2 - \Phi_0^2(r)\right] dr = 1,78\frac{\hbar}{\mu c}.$$

b. État ${}^3S + {}^3D$ (*deutéron*). — Nous écrivons $\psi^{(0,0)}(\mathbf{r})$ sous la forme [2]

$$(6) \qquad \psi^{(0,0)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\mu}\left[u(\mathbf{r}) + \frac{1}{\sqrt{8}} S_{12}\, w(\mathbf{r})\right]\chi_m,$$

où χ_m est la fonction de spin correspondant au nombre quantique magnétique m. Le système d'équations correspondant est intégré numériquement en partant de la forme asymptotique [3]

$$(7) \qquad u(\mathbf{r}) \sim e^{-\eta r}, \qquad w(\mathbf{r}) \simeq \rho\, e^{-\eta r}\left[1 + \frac{3}{\eta r} + \frac{3}{(\eta r)^2}\right],$$

---

(2) H. FESHBACH et J. SCHWINGER, *Phys. Rev.*, 84, 1951, p. 194.

(3) On a posé $\eta^2 = -ME$, E étant l'énergie de liaison du deutéron.

où ρ est déterminé par la condition $u(r_0) = w(r_0) = 0$. La longueur effective d'interaction et le moment électrique quadrupolaire ont respectivement pour valeur

$$(8) \qquad {}^3(r_e) = 2\int_0^\infty \left[e^{-2\eta r} - \frac{u^2 + w^2}{1 + \rho^2}\right] dr = 1,185\,\frac{\hbar}{\mu c},$$

$$(9) \qquad Q = \frac{\sqrt{2}}{10}\,\frac{\displaystyle\int_0^\infty r^2\left[uw - \frac{1}{\sqrt{8}}w^2\right] dr}{\displaystyle\int_0^\infty (u^2 + w^2)\,dr} = 2,08.10^{-27}\ \mathrm{cm}^2,$$

et le moment magnétique, exprimé en magnétons de Bohr :

$$(10) \qquad \mu_D = \mu_n + \mu_p - \frac{3}{2}\left[\mu_n + \mu_p - \frac{1}{2}\right] p_D = 0,8503,$$

où p_D est la proportion d'état D, qui a été trouvée égale à 0,051. La valeur moyenne de la distribution des moments dans le système du centre de gravité est telle que $\langle p^2/(\mu c)^2 \rangle = 1,76$. Ceci correspond à une énergie cinétique moyenne de 18,5 MeV par nucléon.

Les valeurs numériques données ci-dessus sont, dans l'ensemble, en accord très satisfaisant avec les résultats expérimentaux, à l'exception du moment électrique quadrupolaire, dont la valeur est trop faible d'environ 20 %. Celle-ci est cependant très sensible à la moindre variation de l'intensité de la force tensorielle, et l'on peut beaucoup l'améliorer en tenant compte des corrections du sixième ordre en G.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la formulation des problèmes de diffusion.*

Note de M. **Guy Rideau**, présentée par M. Louis de Broglie.

Reprenant un travail antérieur, l'auteur tente de déduire les amplitudes de transition d'un système sous l'influence d'un potentiel de durée illimitée à partir de celles relatives à des durées d'action finie. Une comparaison avec des résultats antérieurs de Schwinger tend à invalider une équation proposée par ce dernier.

Dans des Notes antérieures [1] nous avions ramené le calcul des amplitudes de transition d'un système soumis entre $-T$ et $+T$ à un potentiel perturbateur H_1 à celui d'une fonction $\Psi_a(E)$, déterminée par

$$(I) \qquad (E - H_0 - H_1)\Psi_a(E) = 2\hbar \sin\frac{T}{\hbar}(E - E_a)\Phi_a - \exp\frac{i}{\hbar}(E - H_0)T \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(E' - H_0) H_1 \Psi_a(E')\,dE'$$

(1) *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 1338, 1049 et 2007.

On cherche la limite de $\Psi_a(E)$ quand T augmente indéfiniment. Dans un article donnant une formulation des problèmes de diffusion indépendante du temps ([2]), Schwinger et Lippman posaient $\Psi_a(E) = 2\pi\hbar\,\delta(E-E_a)\Psi_a^+$ et donnaient pour Ψ_a^+ l'équation suivante :

$$\text{(II)} \qquad \Psi_a^+ = \Phi_a + v.p.\frac{1}{E_a - H_0} H_1 \Psi_a^+ - i\pi\,\delta(E_a - H_0)\,H_1\Psi_a^+.$$

Il nous a paru à l'analyse que la déduction correcte de cette équation exigeait au moins la continuité de $\Psi_a(E)$, ce qui n'est manifestement pas réalisé si elle contient en facteur une fonction de Dirac. Par ailleurs en faisant directement sur (1) le passage à la limite, il faut faire appel aux mêmes hypothèses de continuité sur $\Psi_a(E)$. Il semble donc nécessaire de n'effectuer le passage à la limite que sur la solution de l'équation (1). On obtient pour les premiers termes du développement

$$(1) \quad \Psi_a^0(E) = 2\hbar(E-E_a)^{-1}\sin\frac{T}{\hbar}(E-E_a)\,\Phi_a,$$

$$(2) \quad \Psi_a^1(E) = 2\hbar(E-E_b)^{-1}\Phi_b(H_1)_{ba}\left\{(E-E_a)^{-1}\sin\frac{T}{\hbar}(E-E_a) - (E_a-E_b)^{-1}\exp\frac{iT}{\hbar}(E-E_b)\sin\frac{T}{\hbar}(E_a-E_b)\right\},$$

$$\begin{aligned}(3) \quad \Psi_a^2(E) = {} & 2\hbar(E-E_c)^{-1}\Phi_c(H_1)_{cb}(H_1)_{ba} \\ & \times\left\{(E-E_b)^{-1}\left[(E-E_a)^{-1}\sin\frac{T}{\hbar}(E-E_a) - (E_a-E_b)^{-1}\exp\frac{i}{\hbar}(E-E_b)T\sin\frac{T}{\hbar}(E_a-E_b)\right]\right. \\ & - (E_c-E_b)^{-1}\exp\frac{i}{\hbar}(E-E_c)T \\ & \left.\times\left[(E_a-E_c)^{-1}\sin\frac{T}{\hbar}(E_a-E_c) - (E_a-E_b)^{-1}\exp\frac{i}{\hbar}(E_c-E_b)T\sin\frac{T}{\hbar}(E_a-E_b)\right]\right\}.\end{aligned}$$

L'énergie du système étant conservée par une durée d'interaction infinie ([3]), nous nous intéresserons uniquement à la valeur de $\Psi_a(E)$ quand E tend vers E_a. L'approximation d'ordre zéro prend alors la valeur $2T\Phi_a$. Comme on peut identifier la limite de $2T$ pour T augmentant indéfiniment avec $2\pi\hbar\delta(0)$, on établit un rapprochement entre la limite de $\Psi_a(E_a)/2T$ et la fonction Ψ_a^+. Nous aurons à comparer avec les résultats obtenus à partir de (II).

Puisque nous divisons par $2T$, nous n'aurons à nous occuper que des termes augmentant indéfiniment avec T. Maintenant, du fait que E tend vers E_a, il y aura lieu de fractionner les sommations dans (2) et (3). Pour (2) on sommera

---

([2]) J. SCHWINGER et B. A. LIPPMANN, *Phys. Rev.*, 79, 1950, p. 469.

([3]) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1049.

d'abord sur les indices b tels que $E_b \neq E_a$; puis on considérera les termes pour lesquels $E_b = E_a$, $b = a'$. Dans la première sommation on posera $E = E_a + \varepsilon_1$, et dans la seconde $E = E_a + \varepsilon_1$; $E_b = E_a + \varepsilon_2$, les quantités ε_1 et ε_2 étant considérées comme des infiniment petits. La méthode de calcul consiste simplement à conserver les termes qui restent non nuls quand on fait tendre les infiniment petits vers zéro. Après avoir effectué la division par $2T$, on trouve

$$(2') \qquad \sum_{E_b \neq E_a} (E_a - E_b)^{-1} \Phi_b (H_1)_{ba} - i \frac{T}{\hbar} \Phi_{a'} (H_1)_{a'a}.$$

L'approximation équivalente tirée de (II) s'écrit

$$(2'') \qquad \text{v. p.} \frac{1}{E_a - E_b} \Phi_b (H_1)_{ba} - i\pi \delta (E_a - E_b) \Phi_b (H_1)_{ba},$$

ce qui est le même résultat par suite de l'assimilation de $\lim 2T$ avec $2\pi \delta(0)$ et des propriétés de définition de la fonction de Dirac.

Le calcul de (3) exige que soient considérées cinq sommations partielles, on introduira des infiniment petits en nombre convenable pour chaque sommation et l'on ne conservera que les termes restant non nuls quand on les fait tendre vers zéro. Tous calculs faits, il vient :

$$(3') \qquad \sum_{E_b \neq E_c \neq E_a} (E_a - E_c)^{-1} (E_a - E_b)^{-1} \Phi_c (H_1)_{cb} (H_1)_{ba} + \sum_{b', E_b \neq E_a} (E_a - E_b)^{-2} \Phi_{b'} (H_1)_{b'b} (H_1)_{ba}$$
$$- \sum_{a', E_b \neq E_a} (E_a - E_b)^{-2} \Phi_{a'} (H_1)_{a'b} (H_1)_{ba} - \sum_{a', E_c \neq E_a} (E_a - E_c)^{-2} \Phi_c (H_1)_{ca'} (H_1)_{a'a}$$
$$- i \frac{T}{\hbar} \sum_{a', E_b \neq E_a} (E_a - E_b)^{-1} \Phi_{a'} (H_1)_{a'b} (H_1)_{ba}$$
$$- i \frac{T}{\hbar} \sum_{a', E_c \neq E_a} (E_a - E_c)^{-1} \Phi_c (H_1)_{ca'} (H_1)_{a'a} - \frac{2}{3} \left(\frac{T}{\hbar}\right)^2 \Phi_{a''} (H_1)_{a''a'} (H_1)_{a'a}$$

A partir de l'équation (II), on aurait

$$(3'') \qquad vp \frac{1}{E_a - E_c} vp \frac{1}{E_a - E_b} \Phi_c (H_1)_{cb} (H_1)_{ba} - i\pi \frac{\delta(E_a - E_b)}{E_a - E_c} \Phi_c (H_1)_{cb} (H_1)_{ba}$$
$$- i\pi \frac{\delta(E_a - E_c)}{E_a - E_b} \Phi_c (H_1)_{cb} (H_1)_{ba} - \pi^2 \delta (E_a - E_c) \delta (E_a - E_b) \Phi_c (H_1)_{cb} (H_1)_{ba}.$$

On constate que ces deux résultats diffèrent sensiblement : les coefficients du dernier terme diffèrent, et (3′) introduit deux termes nouveaux, dont la présence est mathématiquement assez satisfaisante, puisque dans le cas d'un spectre continu ils font automatiquement apparaître les parties finies des intégrales. Mais nous devons aussi signaler la présence gênante de puissances

successives de $T/\hbar$, qui représentent des puissances de fonction de Dirac au sens mathématique incertain. Il semble donc qu'il faille rechercher une méthode plus élaborée que le simple passage à la limite qui vient d'être étudié.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur le calcul des sections efficaces de diffusion des corpuscules de spins* o, $\hbar/2$ *et* $\hbar$ *par un champ mésique scalaire ou pseudoscalaire.* Note de M. **Gérard Petiau**, présentée par M. Louis de Broglie.

Calcul covariant des sections efficaces de diffusion entre deux corpuscules de spins o, $\hbar/2$ ou $\hbar$ couplés par un champ mésique de type soit scalaire, soit pseudoscalaire.

Dans une Note précédente [1] dont nous reprenons ici les notations, nous avons calculé les sections efficaces de diffusion électromagnétique coulombienne entre deux corpuscules A et B de spins o, $\hbar/2$ et $\hbar$. Nous nous proposons ici de calculer ces sections efficaces dans le cas où le champ d'interaction entre A et B est un champ mésique de type soit scalaire, soit pseudoscalaire.

Suivant notre formalisme général nous considérons deux corpuscules A et B de spins o, $\hbar/2$ ou $\hbar$ initialement dans des états d'ondes planes à énergies positives A_0, B_0, d'énergies, impulsions et masses propres réduites K_{A_0}, $\mathbf{K}_{A_0}$, μ_A, K_{B_0}, $\mathbf{K}_{B_0}$, μ_B, d'amplitudes normées u_{A_0}, u_{B_0}. A et B échangent l'impulsion $\mathbf{k}_0 = \mathbf{K}_{A_0} - \mathbf{K}_{A_1} = \mathbf{K}_{B_1} - \mathbf{K}_{B_0}$ par émissions et absorptions du quantum k_0, $\mathbf{k}_0$, μ_0 du champ d'interaction C_0 de type soit scalaire, soit pseudoscalaire et se trouvent finalement dans les états d'ondes planes à énergies positives $A_1(K_{A_1}, \mathbf{K}_{A_1}, \mu_A ; u_{A_1})$ et $B_1(K_{B_1}, \mathbf{K}_{B_1}, \mu_B ; u_{B_1})$.

Alors que dans le cas du corpuscule de spin $\hbar/2$, on définit dans le cadre de la théorie de Dirac un invariant, un vecteur, un pseudoinvariant et un pseudovecteur représentés respectivement par les matrices α_4, α_μ ($\mu = 0, 1, 2, 3$), $\alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4 = \alpha_5$, σ_μ ($\sigma_0 = i\alpha_1\alpha_2\alpha_3$, $\sigma_p = i\alpha_q\alpha_r$), dans le cas des mésons de spins o et $\hbar$, il existe [2] deux invariants représentés par les matrices $\beta_4 = (\alpha_4)^{(1)}(\alpha_4)^{(2)}$, $\beta'_4 = (\alpha_5)^{(1)}(\alpha_5)^{(2)}$, deux vecteurs représentés par les matrices β_μ, β'_μ telles que

$$2\beta_\mu = (\alpha_\mu)^{(1)}(\alpha_4)^{(2)} + (\alpha_4)^{(1)}(\alpha_\mu)^{(2)}, \qquad 2\beta'_\mu = (\sigma_\mu)^{(1)}(\alpha_5)^{(2)} + (\alpha_5)^{(1)}(\sigma_\mu)^{(2)},$$

et dans le cas des mésons de spin $\hbar$ seulement un pseudoinvariant et un pseudovecteur représentés par les matrices $\beta_{5,4}$ et $\beta_{5,\mu}$ telles que

$$2\beta_{5,4} = (\alpha_5)^{(1)}(\alpha_4)^{(2)} + (\alpha_4)^{(1)}(\alpha_5)^{(2)}, \qquad 2\beta_{5,\mu} = (\sigma_\mu)^{(1)}(\alpha_4)^{(2)} + (\alpha_4)^{(1)}(\sigma_\mu)^{(2)}.$$

Pour un champ scalaire ou pseudoscalaire, il existe deux types d'éléments de matrices d'émission ou d'absorption qui s'écrivent par exemple :

$$g\left(\frac{\hbar c}{2k}\right)^{\frac{1}{2}} u_0^* \omega u_1 \quad \text{et} \quad f\left(\frac{\hbar c}{2k}\right)^{\frac{1}{2}} [k u_0^* j_0 u_1 + (\mathbf{k}(u_0^* \mathbf{j} u_1))],$$

---

[1] *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1601.

[2] G. Petiau, *J. Phys.*, **12**, 1951, p. 118.

ω, j_0, $\mathbf{j}$ représentent suivant la nature du couplage les matrices définissant les invariant et vecteur, pseudoinvariant et pseudovecteur associés à l'émission ou à l'absorption du quantum $(k, \mathbf{k})$.

L'existence de deux invariants et de deux vecteurs dans le cas du couplage scalaire nous conduit à introduire pour les corpuscules de spins o et $\hbar$ deux couples de constantes d'interaction pour chaque corpuscule $(g_A, f_A; g_B, f_B)$ et $(g'_A, f'_A; g'_B, f'_B)$ et dans le cas du couplage pseudoscalaire, pour les corpuscules de spin $\hbar$ seulement, les constantes $(g''_A, f''_A; g''_B, f''_B)$.

Il ne peut y avoir de couplage par un champ pseudoscalaire entre corpuscules de spin o. Par une extension des théorèmes d'équivalence entre interactions en g et f que l'on démontre dans le cas du spin $\hbar/2$, on voit que le couplage en $f_A f_B$ se ramène à une interaction de contact par une fonction δ et que les interactions en $f'_A f'_B$ et $f''_A f''_B$ se ramènent à celles en $g'_A g'_B$ et $g''_A g''_B$ en remplaçant ces coefficients par $g'_A g'_B + 4\mu_A \mu_B c^2 f'_A f'_B$ et $g''_A g''_B + 4\mu_A \mu_B c^2 f''_A f''_B$.

L'élément de matrice du couplage coulombien généralisé s'écrit

$$H'^{(1)} = g_A g_B \left[\frac{a(u^*_{A_0} \omega^A u_{A_1})(u^*_{B_0} \omega^B u_{B_1})}{2 q_{A_0 A_1} - \mu_0^2} - \frac{b(u^*_{A_0} \omega^A u_{B_1})(u^*_{B_0} \omega^B u_{A_1})}{2 q_{A_0 B_1} - \mu_0^2} \right],$$

$$(g_A, g_B = g_A, g_B; g'_A, g'_B; g''_A, g''_B)(\omega^A = \beta^A_4, \beta'^A_4, \beta^A_{5,4}; \omega^B = \beta^B_4, \beta'^B_4, \beta^B_{5,4}).$$

Les coefficients numériques a et b permettent de tenir compte de la discernabilité ou de la non-discernabilité ainsi que de la charge ou de la neutralité du champ C_0. (Pour C_0 neutre, si A et B discernables $a = 1$, $b = 0$, si A et B non discernables $a = b = 1$). Nous écrivons

$$q^+_{ij} = q_{ij} = -K_i K_j + (\mathbf{K}_i \mathbf{K}_j) + \mu_i \mu_j; \qquad q^+_{ii} = 0 \qquad (i, j = A_0, A_1, B_0, B_1),$$

$$q^-_{ij} = -K_i K_j + (\mathbf{K}_i \mathbf{K}_j) - \mu_i \mu_j; \qquad q^-_{ij} = q^+_{ij} - 2\mu_i \mu_j; \qquad q^-_{ii} = -2\mu_i^2,$$

$$D_1 = 2 q_{A_0 A_1} - \mu_0^2 = 2 q_{B_0 B_1} - \mu_0^2; \quad D_2 = 2 q_{A_0 B_1} - \mu_0^2 = 2 q_{B_0 A_1} - \mu_0^2; \quad q^+_{A_0 A_1} = q^+_{B_0 B_1}; \quad q^{\pm}_{A_0 B_1} = q^{\pm}_{B_0 A_1}.$$

Pour calculer la section efficace de diffusion nous évaluons par la méthode de notre Note précédente $\overline{|H'^{(1)}|^2} = g_A^2 g_B^2 S_{A_0 A_1, B_0 B_1}$. Nous obtenons ainsi :

1° A et B tous deux de spin o. Couplage scalaire par β^A_4 et β^B_4 :

$$16(K_{A_0} K_{A_1} K_{B_0} K_{B_1})^2 S_{A_0 A_1, B_0 B_1} = (a D_1^{-1} q^-_{A_0 A_1} q^-_{B_0 B_1} - b D_2^{-1} q^-_{A_0 B_1} q^-_{B_0 A_1})^2;$$

2° A et B tous deux de spin $\hbar$. Couplage scalaire par β^A_4 et β^B_4 :

$$\begin{aligned} &16(K_{A_0} K_{A_1} K_{B_0} K_{B_1})^2 S_{A_0 A_1, B_0 B_1} \\ &\quad = (3 a D_1^{-1} q^-_{A_0 A_1} q^-_{B_0 B_1})^2 + (3 b D_2^{-1} q^-_{A_0 B_1} q^-_{B_0 A_1})^2 \\ &\qquad - 2ab(D_1 D_2)^{-1} [(q^-_{A_0 A_1} q^-_{B_0 B_1} + q^-_{A_0 B_1} q^-_{B_0 A_1} - q^+_{A_0 B_0} q^+_{A_1 B_1})^2 - q^-_{A_0 A_1} q^-_{B_0 B_1} q^-_{A_0 B_1} q^-_{B_0 A_1}]; \end{aligned}$$

3° A et B tous deux de spin o. Couplage scalaire en β'^A_4 et β'^B_4 :

$$16(K_{A_0} K_{A_1} K_{B_0} K_{B_1})^2 S_{A_0 A_1, B_0 B_1} = [a D_1^{-1} (q^+_{A_0 A_1})^2 - b D_2^{-1} (q^+_{A_0 B_1})^2]^2;$$

4° A et B tous deux de spin $\hbar$. Couplage scalaire en β'^A_4 et β'^B_4 :

$$\begin{aligned} &16(K_{A_0} K_{A_1} K_{B_0} K_{B_1})^2 S_{A_0 A_1, B_0 B_1} \\ &\quad = 9a^2 (D_1)^{-2} (q^+_{A_0 A_1})^4 + 9b^2 (D_2)^{-2} (q^+_{A_0 B_1})^4 - 6ab(D_1 D_2)^{-1} (q^+_{A_0 A_1} q^+_{A_0 B_1})^2; \end{aligned}$$

5° A de spin o, B de spin $\hbar$. Couplage scalaire en β_4^A, β_4^B :

$$16(K_{A_0}K_{A_1}K_{B_0}K_{B_1})^2 S_{A_0A_1,B_0B_1} = 3(D_1)^{-2}(q^-_{A_0A_1}q^-_{B_0B_1})^2;$$

6° A de spin o, B de spin $\hbar$. Couplage scalaire $\beta_4'^A$, $\beta_4'^B$:

$$16(K_{A_0}K_{A_1}K_{B_0}K_{B_1})^2 S_{A_0A_1,B_0B_1} = 3(D_1)^{-2}(q^+_{A_0A_1}q^+_{B_0B_1})^2 = 3(D_1)^{-2}(q^+_{A_0A_1})^4;$$

7° A de spin o, B de spin $\hbar/2$. Couplage scalaire en β_4^A, α_4^B :

$$4(K_{A_0}K_{A_1})^2 K_{B_0}K_{B_1} S_{A_0A_1,B_0B_1} = -(D_1)^{-2}(q^-_{A_0A_1})^2 q^-_{B_0B_1};$$

8° A de spin $\hbar$, B de spin $\hbar/2$. Couplage scalaire en β_4^A, α_4^B :

$$4(K_{A_0}K_{A_1})^2 K_{B_0}K_{B_1} S_{A_0A_1,B_0B_1} = -3(D_1)^{-2}(q^-_{A_0A_1})^2 q^-_{B_0B_1};$$

9° A de spin o, B de spin $\hbar/2$. Couplage scalaire en $\beta_4'^A$, α_4^B :

$$4(K_{A_0}K_{A_1})^2 K_{B_0}K_{B_1} S_{A_0A_1,B_0B_1} = -(D_1)^{-2}(q^+_{A_0A_1})^2 q^-_{B_0B_1};$$

10° A de spin $\hbar$, B de spin $\hbar/2$. Couplage scalaire en $\beta_4'^A$, α_4^B :

$$4(K_{A_0}K_{A_1})^2 K_{B_0}K_{B_1} S_{A_0A_1,B_0B_1} = -3(D_1)^{-2}(q^+_{A_0A_1})^2 q^-_{B_0B_1};$$

11° A de spin $\hbar$, B de spin $\hbar/2$. Couplage pseudoscalaire en $\beta_{5,4}^A$, α_5^B :

$$4(K_{A_0}K_{A_1})^2 K_{B_0}K_{B_1} S_{A_0A_1,B_0B_1} = -2(D_1)^{-2} q^+_{A_0A_1} q^-_{A_0A_1} q^+_{B_0B_1} = -2(D_1)^{-2}(q^+_{A_0A_1})^2 q^-_{A_0A_1};$$

12° A et B de spin $\hbar$. Couplage pseudoscalaire en $\beta_{5,4}^A$, $\beta_{5,4}^B$:

$$\begin{aligned}16(K_{A_0}K_{A_1}K_{B_0}K_{B_1})^2 S_{A_0A_1,B_0B_1} \\ = 4a^2(D_1)^{-2} q^+_{A_0A_1} q^+_{B_0B_1} q^-_{A_0A_1} q^-_{B_0B_1} + 4b^2(D_2)^{-2} q^+_{A_0B_1} q^+_{B_0A_1} q^-_{A_0B_1} q^-_{B_0A_1} \\ - ab(D_1D_2)^{-1}\left[4(q^+_{A_0A_1})^2[(q^+_{A_0B_1})^2 + (\mu_A-\mu_B)^2(q^+_{A_0B_1} - \mu_A\mu_B)] + (\varepsilon_{\mu\nu\rho\sigma} K^\mu_{A_0} K^\nu_{A_1} K^\rho_{B_0} K^\sigma_{B_1})^2\right].\end{aligned}$$

THERMOCINÉTIQUE. — *L'échauffement par frottement calculé comme un phénomène de convection solide.* Note (*) de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Eugène Darmois.

Soit le patin d'une machine volante, par exemple, glissant sur le sol à l'atterrissage. Pour déterminer si le frottement devant dissiper l'énergie cinétique ne risque pas d'échauffer exagérément ce patin, on peut étudier séparément les diverses issues de la chaleur : emmagasinement dans la capacité calorique du patin, dissipation par convection dans l'air, disparition dans le sol par conductibilité selon la loi très efficace des contacts brefs. Nous allons ici rechercher si le sol peut suffire à absorber la chaleur du frottement, et nous imaginerons un élément de surface du patin, thermiquement isolé par ailleurs et sans capacité calorique, en contact parfait avec le sol, une certaine densité de flux de chaleur apparaissant à l'intersurface : nous la chiffrerons en admettant que l'énergie cinétique initiale W de la machine disparaît uni-

---

(*) Séance du 21 avril 1952.

formément en T secondes. Considérons le mouvement relatif du sol par rapport au patin supposé immobile. Le phénomène thermocinétique sera le même que s'il s'agissait du mouvement d'un fluide parfait; nous observerons un phénomène de convection solide que nous traiterons par l'équation approchée de la convection en régime permanent :

$$(1) \qquad \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = c\rho U \frac{\partial T}{\partial t},$$

laquelle ne considère que le mouvement de la chaleur selon la profondeur z du sol et suppose illimitée la longueur du patin selon laquelle on compte la coordonnée x. λ est la conductivité du sol, $c\rho$ sa chaleur spécifique voluminique, U la vitesse supposée constante.

Nous prendrons comme fonction inconnue le gradient vertical de température $\theta = -\partial T/\partial z$ par lequel s'expriment les données. θ vérifie, comme T, l'équation (1). On écrit que, quel que soit x, θ est égal, pour $z = 0$, à $-W/\lambda\tau S$, S étant la surface du patin, et que θ est nul pour $z = \infty$; cela donne la solution

$$\theta = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{W}{\lambda\tau S} \int_{\frac{z}{2}\frac{\sqrt{c\rho U x}}{\lambda}}^{\infty} e^{-v^2}\, dv.$$

D'où, par intégration par rapport à z, T étant nul à l'infini, et si l'on désigne par $\Phi(u)$ l'intégrale, de u à l'infini, de e^{-v^2}, multipliée par $2/\sqrt{\pi}$:

$$T(z, x) = \frac{W}{\lambda\tau S} \int_z^{\infty} \Phi\left(\sqrt{\frac{c\rho U}{\lambda}}\, \frac{\zeta}{2\sqrt{x}}\right) d\zeta.$$

En prenant l'argument de Φ pour nouvelle variable, on trouve

$$T(0, x) = \frac{2W}{\tau S\sqrt{\lambda c\rho U}} \sqrt{x} \int_0^{\infty} \Phi(u)\, du = \frac{2AW}{\tau S\sqrt{\lambda c\rho U}} \sqrt{x},$$

A étant la valeur de l'intégrale définie, voisine de 0,186.

La température $T(0, x)$ du patin varie tout le long de sa longueur (nous avons négligé la capacité et la conductibilité). Nous pourrions prendre en considération sa valeur maximum; il est plus sage d'admettre que la conductibilité réelle uniformisera $T(0, x)$ à sa valeur moyenne T_0 que l'on trouve égale, l étant la longueur du patin, à

$$\frac{4A}{3} \frac{W}{\tau} \frac{l^2}{S} \frac{1}{\sqrt{\lambda c\rho U}}.$$

On voit qu'on a intérêt à user de patins larges et courts.

Mettons des chiffres. Soit un véhicule de 5 t, atterrissant à la vitesse de 50 m/s, monté sur deux patins de 1 m de longueur et 10 cm de largeur, freiné en 10 s, par un sol moyen, défini, en unités C. G. S. joules, par $\lambda = 0{,}02$ et

$c\rho = 2$. On trouve une température T_0 de 10 000°, ce qui prouve que, dans ces conditions, il faudrait donner aux patins une capacité calorique notable et favoriser le refroidissement par l'air.

ÉLECTRICITÉ. — *Influence du champ électrique sur l'évolution des lames minces.* Note de MM. **Marcel Perrot** et **Jean-Pierre David**, présentée par M. Jean Cabannes.

Ce travail est relatif à l'influence du champ électrique sur l'évolution de lames minces métalliques (Ag, Al) préparées par vaporisation thermique sous un vide de 10^{-6} mm de Hg. Il met en évidence les écarts que l'on obtient pour les résistivités de ces lames suivant la valeur du champ appliqué au cours de leur évolution.

1. *Introduction.* — On sait que les lames métalliques minces obtenues par évaporation thermique, subissent, sous le vide, après leur préparation, une variation de résistance électrique au cours du temps (vieillissement). Pour des lames déposées sur un support déterminé et étudiées sous un champ électrique constant, le vieillissement dépend de trois facteurs essentiels : le réarrangement cristallin, l'adsorption des gaz, l'action chimique des gaz.

La forme des courbes d'évolution de la résistance R en fonction du temps t dépend de l'épaisseur du dépôt ($\Delta R/\Delta t > 0$ pour les lames granulaires G; $\Delta R/\Delta t < 0$ pour les lames continues C).

Dans les premières minutes qui suivent l'évaporation, $\Delta R/\Delta t$ est grand (domaine I) et au bout de quelques heures (domaine III) $\Delta R/\Delta t$ est faible ou nul. Le domaine II correspond au coude de la courbe d'évolution.

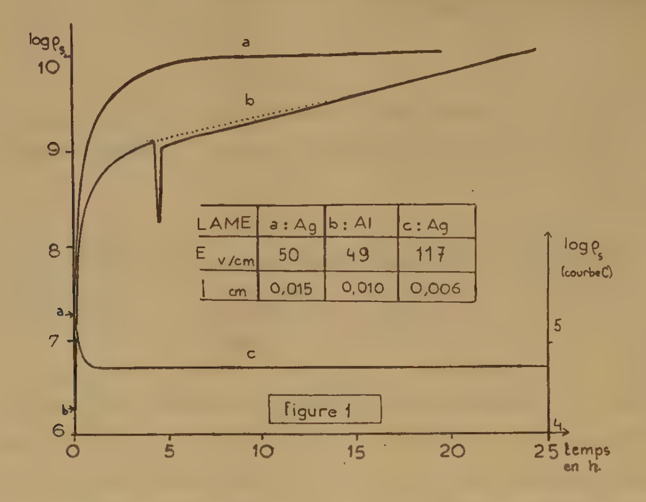
Pour les lames d'argent (G et C) et d'aluminium (G) nous avons tracé les courbes d'évolution et étudié l'influence du champ électrique sur cette évolution sous un vide de 10^{-6} mm de Hg.

2. *Technique expérimentale.* — On a préparé, sur un support en verre, deux films épais d'argent, contigus et isolés. Sur chaque film, l'argent a été supprimé sur une bande de largeur l et de longueur L; dans le sillon ainsi formé on a pu déposer en même temps deux films métalliques très minces (F_1, F_2) (angle de projection $< 3°$) et étudier leur évolution sous des champs électriques différents E_1 et E_2.

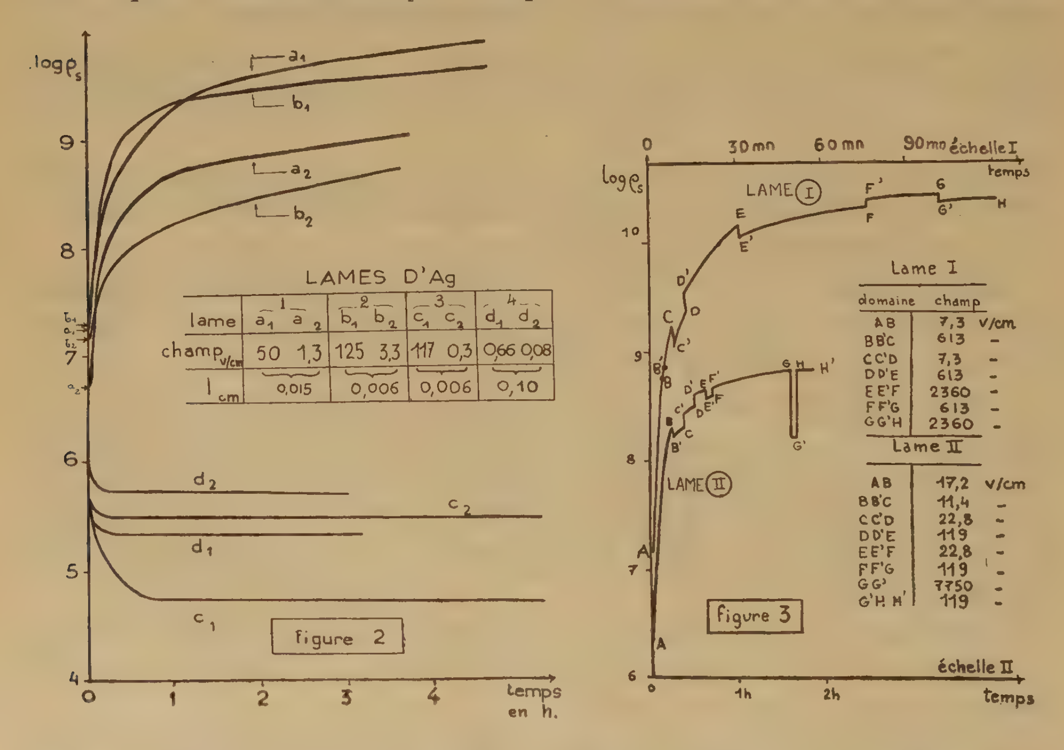
3. *Résultats.* — Les résistances mesurées ont été rapportées à un sillon de dimensions $L = l = 1$ cm (ρ_S en ohms). On a tracé, pour une quinzaine de lames, $\log \rho_S = f(t)$.

La figure 1 est relative à l'évolution de deux lames d'argent (G et C) et d'une lame d'aluminium (G). Dans le domaine III la résistance des lames d'argent tend vers une limite, pratiquement atteinte au bout de 10 h, tandis qu'il n'en est pas de même pour l'aluminium (action chimique des gaz).

En outre dans le cas de l'aluminium (domaine III) une variation positive temporaire ΔE est suivie du phénomène de traînage déjà signalé [1]



La figure 2 se rapporte à l'évolution de quatre lames d'argent. Les films F_1 ont été placés sous un champ électrique E_1 constant, depuis le début de la



projection jusqu'à la fin de l'expérience. La résistance des films F_2 est mesurée périodiquement sous un champ E_2 très faible ($E_2 \ll E_1$).

---

[1] A. Blanc-Lapierre, M. Perrot et J.-P. David, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1134.

On a constaté que pour les lames granulaires la courbe d'évolution sous le champ le plus fort E_1 est toujours au-dessus de celle correspondant au champ le plus faible E_2. Ces résultats sont inversés dans le cas des lames continues.

Les courbes de la figure 3 représentent l'influence d'une variation ΔE du champ appliqué sur l'évolution d'une lame lacunaire d'argent. Dans le domaine III de la courbe d'évolution, on retrouve les écarts à la loi d'Ohm déjà signalés (¹) ($\Delta E/\Delta\rho_s < 0$). Dans les domaines I et II, au contraire, on trouve $\Delta E/\Delta\rho_s > 0$. Ceci confirme d'ailleurs les résultats obtenus dans l'étude comparée de l'évolution de deux films de même épaisseur placés sous des champs électriques différents.

ÉLECTRICITÉ. — *Conductibilité et effet de scintillation des dépôts de carbone très minces.* Note de M. **Nicolas Nifontoff**, présentée par M. Jean Cabannes.

On compare pour des dépôts de carbone très minces les variations de la résistance en fonction du courant I et les variations de l'effet de scintillation (fréquence : 6000 c/s) en fonction de I.

Dans deux Notes, auxquelles je renvoie pour les notations, j'ai indiqué en collaboration avec A. Blanc-Lapierre et M. Perrot quelques résultats sur la conductibilité et l'effet de scintillation de dépôts très minces de carbone (¹). J'ai repris cette étude avec un appareillage plus sensible et permettant, pour chaque I, la mesure *quasi simultanée* de R et $\overline{e_v^2}$. J'ai opéré dans des conditions plus variées (air ambiant, air desséché, vide). Je donne les résultats relatifs à dix lames de carbone ($R < 100\,000\ \Omega$) obtenues à partir de camphre.

1. *Variations de résistance.* — Le réseau ($\mathcal{R}_c$) des caractéristiques donnant Log R en fonction de Log I comporte des *caractéristiques réversibles* Γ_r et une *caractéristique irréversible* Γ_i (¹), (²). L'étude du domaine D (¹) poussée jusqu'à $I < 1\ \mu A$, révèle des Γ_r sensiblement horizontales (loi d'Ohm valable). L'étude du domaine C (¹), faite jusqu'à $I = 3$ mA, montre que, pour les grands I, la pente des Γ_r tend, sur toutes les caractéristiques de toutes les lames, vers une même valeur limite a_l. La forme des Γ_r est la même pour l'air, ordinaire ou sec, et pour le vide. La pente de Γ_i est plus grande dans le vide que dans l'air. Une lame stabilisée à l'air présente, si on la met sous vide, une nouvelle caractéristique irréversible. De plus, une diminution de pression fait décroître légèrement R_0 (valeur de R pour $I = 0$) et inversement. J'ai obtenu les valeurs limites suivantes pour les pentes des caractéristiques aux grandes valeurs de Log I.

(¹) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 141 et 241.

(²) M. Perrot et R. Lavergne, *Archives originales du C. N. R. S.*, nᵒˢ 321-195.

Caractéristiques réversibles :

$$a_l = 0{,}37 \quad \text{(air ou vide)};$$

Caractéristiques irréversibles :

$$a_l = 0{,}50 \quad \text{(air)} \quad \text{et} \quad a_l = 0{,}74 \quad \text{(vide)}.$$

Pour de grands I(I > 500 μA) la résistance de la lame subit au cours du temps une variation irréversible à I constant (diminution de R dans l'air, augmentation dans le vide). L'accroissement de la précision des mesures a montré que les caractéristiques Γ_r ne sont pas absolument réversibles, mais présentent une légère hystérésis. La figure 1 *a* représente un réseau $\mathcal{R}_c$.

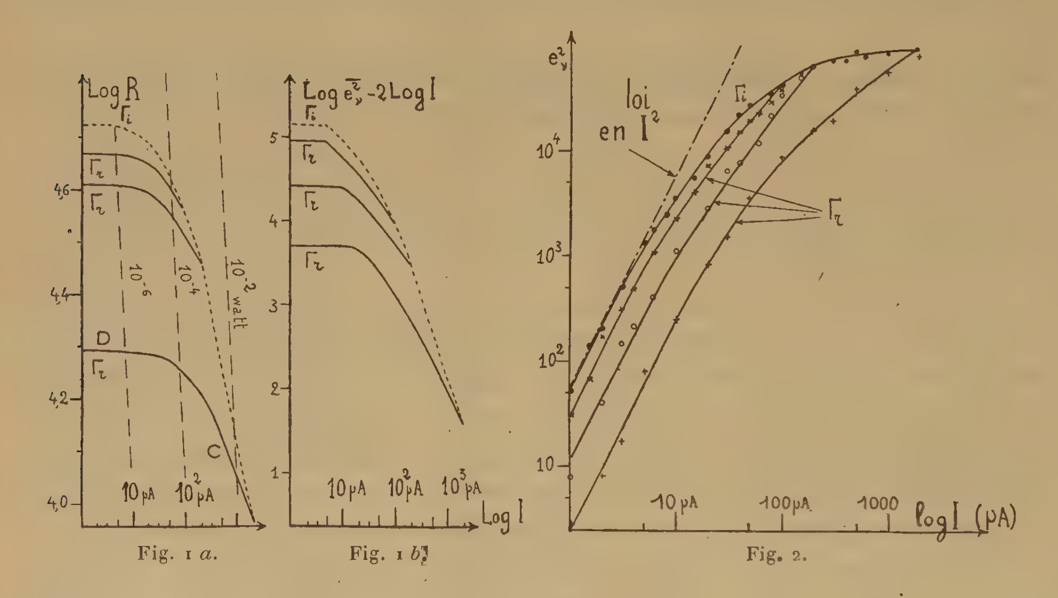


Fig. 1 *a*. Fig. 1 *b*. Fig. 2.

2. *Effet de scintillation.* — La mesure de chaque valeur de R a été immédiatement suivie de la mesure de $\overline{e_\nu^2}$ ($\nu = 6\,000$ c/s) faite dans les mêmes conditions. A côté de $\mathcal{R}_c$, on a donc, pour chaque lame, un réseau $\mathcal{R}_s$ donnant $\operatorname{Log}\overline{e_\nu^2}$ en fonction de Log I. $\mathcal{R}_c$ et $\mathcal{R}_s$ se correspondent donc exactement point par point. $\mathcal{R}_s$ a, lui aussi, des caractéristiques Γ_r et une caractéristique Γ_i (*fig.* 2). L'étude des réseaux $\mathcal{R}'_s$ obtenus en portant en ordonnée $y = \operatorname{Log}\overline{e_\nu^2} - 2 \operatorname{Log} I$ en fonction de Log I précise les écarts à la « loi en I² » déjà signalés par certains auteurs ([1]), ([3]), ([4]). Les figures 1 *a* et 1 *b* représentent les réseaux $\mathcal{R}_c$ et $\mathcal{R}'_s$ pour une même lame. $\mathcal{R}_c$ et $\mathcal{R}'_s$ sont semblables pour une même lame. Les domaines D se correspondent (loi d'Ohm et loi en I² simultanément valables). Soit y_0 la valeur de y pour I très petit ; y_0 suit les variations de $\operatorname{Log} R_0$ (si l'on

---

([3]) Bernamont, *Ann. Phys.*, 7, 1937, p. 71.

([4]) Surdin, *Rev. gén. Électr.*, 47, 1940, p. 97; *J. Phys.*, 12, 1951, p. 777.

passe d'une caractéristique Γ_r à une autre, ou si l'on fait varier la pression). Pour une lame déterminée, les variations de y_0 d'une caractéristique à une autre sont environ trois fois plus grandes que celles de $\mathrm{Log}\,R_0$; par contre, pour le domaine C qui avait surtout été étudié dans les Notes antérieures [1] il faut remplacer le facteur 3 par un facteur voisin de 6. Les caractéristiques Γ_r de $\mathcal{R}'_s$ sont encore semblables pour l'air et pour le vide; mais, dans le vide, le bruit devient irrégulier et difficile à mesurer aux fortes intensités.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur l'évolution thermique des lames minces d'or et les points de transformation d'A. Féry.* Note de MM. **Antoine Colombani** et **Gaston Ranc**, présentée par M. Gustave Ribaud.

André Féry a montré qu'en chauffant des couches minces de platine noir obtenu par pulvérisation cathodique dans l'air sec, on obtenait le platine usuel par une transformation discontinue présentant sept seuils de transformations isothermes : 53, 83, 97, 114, 140, 241 et 340° décelés par la variation de résistivité électrique des dépôts. Ces résultats furent discutés car la présence du gaz de décharge, malgré la reproductibilité des phénomènes, pouvait en partie expliquer l'existence et l'importance de ces « points de transformation » [1].

Nous avons repris sur l'or l'étude de Féry. Très brièvement, le dépôt est obtenu par évaporation d'or dans le vide de la pompe à diffusion sur une lame de silice polie, munie de contacts électriques. L'ensemble se trouve à l'intérieur d'un four électrique vertical qui peut atteindre 1400° C. Une enceinte métallique comportant latéralement et à sa base (démontable) une circulation hélicoïdale d'eau maintient le tout (*fig.* 1). Un couple (Pt-Rh) placé contre la lame dans le four donne sa température qui est régulée et enregistrée par un Meci. La résistance électrique des dépôts est mesurée au pont de précision.

Résultats expérimentaux. — Comme A. Féry, nous n'avons considéré que des épaisseurs comprises entre 2 000 et 10 000 Å.

1° *Épaisseurs supérieures à* 5 000 Å (*fig.* 2 : A_1, A_2). — Lorsque l'on commence à les chauffer très lentement (1° par 5 m) depuis 20° C, on constate toujours une diminution de la résistivité qui correspond à une cristallisation terminée à 140°. Au-dessus de 140°. toute élévation de température se traduit par un accroissement de la résistivité électrique. Après refroidissement, puis réchauffement, on obtient une courbe de résistivité réversible dont les coefficients de température suivant les différentes régions correspondent aux données des tables numériques pour l'or usuel. Remarquons que 140° est un des points donnés par Féry pour le platine

---

[1] A. Féry, *Thèse sur les couches minces de platine* (*Ann. Phys.*, novembre 1932).

et qu'entre 20 et 140°, le phénomène est identique à celui qui a été observé par l'un de nous [2] dans le cas du nickel, en ce sens qu'une évolution acquise pour un échauffement jusqu'à la température t_1 reste définitivement acquise pour les températures inférieures à t_1 : si l'on dépasse t_1 une nouvelle évolution se manifeste conduisant à une couche réversible jusqu'à la température t_2 à laquelle on a totalisé les phénomènes d'évolution.

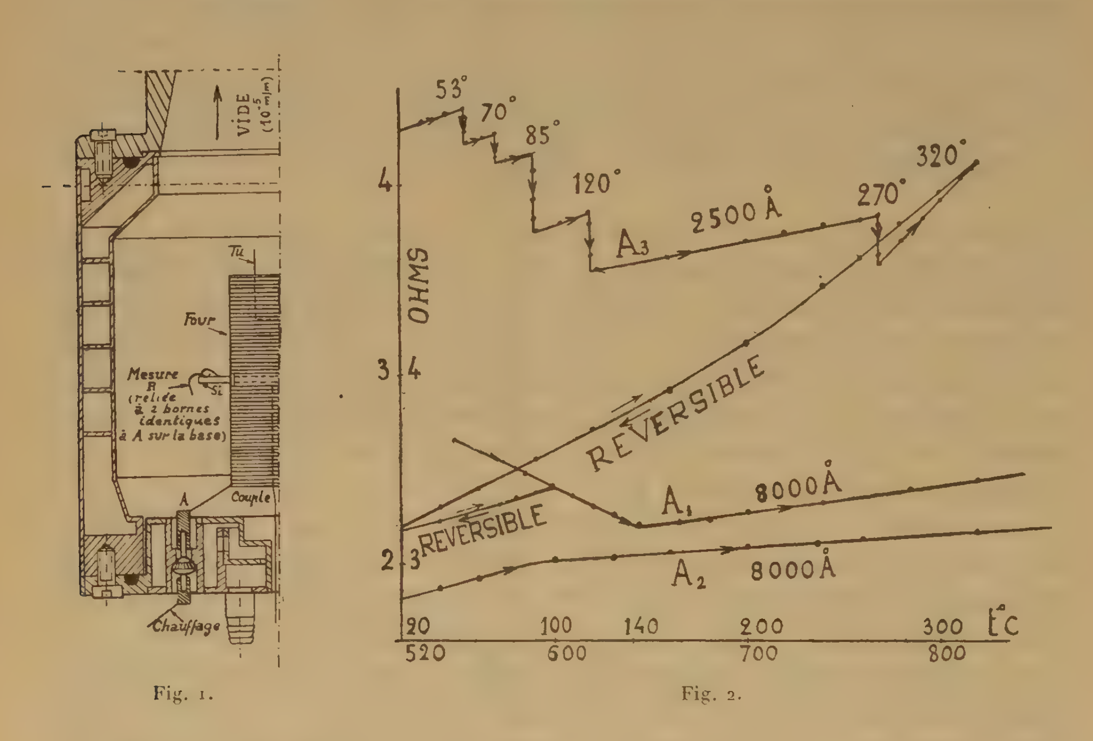


Fig. 1.

Fig. 2.

2° *Épaisseurs de Féry* : 2 000 *à* 5 000 Å (*fig.* 2 : A_3). — *Le phénomène devient semblable à celui que Féry a observé sur le platine d'ionoplastie.* Si l'on chauffe lentement ces dépôts, leur résistivité croît d'abord d'une façon réversible avec la température. Puis, dès que celle-ci atteint un certain seuil, la résistance décroît isothermiquement de manière irréversible et atteint une valeur stable. En augmentant à nouveau la température, les mêmes phénomènes se reproduisent. Pour plusieurs couches dans ce domaine d'épaisseur, nous avons trouvé les seuils : 53, 70, 85, 120 et 270°. Entre chacun d'eux, le dépôt a des propriétés bien définies, mais ce n'est qu'après chauffage au voisinage de 270° que ces propriétés deviennent celles de l'or usuel (résistivité et coefficient de température).

Les chutes de résistance dans chaque « seuil » sont certainement des cristallisations successives, *l'édifice cristallin ne se modifiant en fonction de*

---

[2] A. Colombani, *Thèse sur les couches minces de nickel* (*Ann. Phys.*, juin 1943).

la température que lorsque son énergie interne est suffisante, donc par paliers. Pour chaque épaisseur, le phénomène est reproductible, mais bien que les températures de ces « seuils » rappellent ceux de Féry, il est impossible, pour l'or, de parler de « points de transformation ». Le platine de Féry est du platine noir. Par chauffage, il se transforme (cristallisation et désadsorption) progressivement en platine blanc. Les dégazages ont lieu pendant les paliers isothermes, fait qui peut expliquer l'importance des chutes de résistivité beaucoup plus grandes dans les seuils du platine que dans ceux de l'or où l'influence des gaz est pratiquement nulle.

MAGNÉTISME. — *De l'influence des champs cristallins sur les propriétés magnétiques du cobalticyanure de néodyme anhydre et des nickelocyanures de beryllium et de néodyme hydratés.* Note de MM. **Nicolas Perakis** et **Triphon Karantassis**, présentée par M. Gaston Dupouy.

1. Les cyanures constituent dans la théorie de Van Vleck ce cas exceptionnel où le champ cristallin devient assez fort pour modifier essentiellement le comportement du porteur de moment, en détruisant le couplage *ll* de Russell-Saunders. Ainsi, par exemple, $Fe(CN)_6K_4$ est diamagnétique ($S = 0$) alors que le moment théorique de spin de l'ion libre Fe^{++} est $4,90\ \mu_B$ ($S = 2$). Toutefois les cyanures considérés par Van Vleck contiennent en général un seul ion magnétique figurant dans l'anion du sel.

2. Les cyanures dont une étude thermomagnétique est résumée dans le tableau qui suit ont été préparés et analysés par l'un de nous [1]. Ils sont très stables à la température ordinaire. Pour les mesures magnétiques, nous avons utilisé la méthode d'attraction dans un champ non uniforme avec $SO_4Ni, SO_4(NH_4)_2, 6H_2O$ comme substance étalon $\chi . 10^6 = 10,8$ à 20°C. L'intervalle de température exploré s'étend en général de la température ambiante à celle de l'azote liquide.

T température (ou intervalle de température) en degrés absolus, χ_M coefficient d'aimantation moléculaire du sel, χ_R diamagnétisme du reste de la molécule, Θ point de Curie, C_A constante de Curie atomique, p_m moment mesuré et p_s moment théorique exprimés en magnétons de Bohr.

La correction du diamagnétisme du reste de la molécule, χ_R, a été tirée, pour les sels (5) et (6) respectivement des sels (1) et (2), pour le sel (4) du sel (2) et des amidosulfonates NH_2SO_3K et $(NH_2SO_3)_2Be$, dont les coefficients d'aimantation moléculaires sont respectivement $-54,1.10^{-6}$ et -141.10^{-6}. Ces deux amidosulfonates ont été aussi préparés et étudiés par nous. L'amidosulfonate de beryllium et les nickelocyanures de thallium et de beryllium ne sont pas magnétiquement purs : les coefficients d'aimantation relatifs à ces sels sont des valeurs extrapolées jusqu'à H_∞.

---

(1) T. Karantassis et P. Sakellarides, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1640; T. Karantassis, C. Vassiliadis et N. Perakis, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1720.

Substance.	T.	$\chi_M \cdot 10^6$.	$-\chi_R \cdot 10^6$.	Θ.	C_A.	p_m.	p_s.
(1) $Co(CN)_6K_3 = 332,3$, cristaux jaune clair	297-197	−132	–	–	–	–	–
(2) $Ni(CN)_4K_2 . H_2O = 259,0$, cristaux jaune or	288-285	−104	–	–	–	–	–
(3) $Ni(CN)_4Tl_2 = 571,5$, cristaux tricliniques orangés :							
forme en aiguilles	290	−135	–	–	–	–	–
forme tabulaire	288-285	−140	–	–	–	–	–
(4) $Ni(CN)_4Be . 2H_2O = 207,8$, poudre bleu pâle	–	–					
%. Trouvé. Calculé.	288,0	2 432	149	−1	0,749 (±0,003)	2,46	2,83
Be 5,07 5,20	274	2 568					
Ni 34,01 34,17	250	2 846					
OH_2 16,07 16,05	206	3 471					
	291,2	4 354					
(5) $Co(CN)_6Nd = 359,8$, cristaux	274	4 534					
fins rose foncé	251	4 926	84	−57	1,542 (±0,013)	3,53	3,68
	199	5 887					
	80	11 276					
(6) $[Ni(CN)_4]_3Nd_2 . 7H_2O = 902,9$, poudre violet pâle	286,2	12 105					
%. Trouvé. Calculé.	274	12 546	264	−45	2,048 (±0,008)	4,05	3,68
Nd 37,11 37,15	251	13 581					
Ni 22,13 22,30	207	16 065					
OH_2 20,63 20,87	85	31 140					

3. Dans les cobalticyanures de potassium et de néodyme, le cobalt est diamagnétique : $\chi_M = -18 . 10^{-6}$, tandis que l'ion libre Co^{+++} est paramagnétique : $p_s = 4,90$. Il en est de même du nickel : $\chi = -15 . 10^{-6}$, dans tous les nickelocyanures étudiés ici, sauf dans $Ni(CN)_4Be . 2H_2O$. Dans celui-ci le nickel se comporte comme un ion libre Ni^{++}, encore que son moment réduit (2,46) soit l'indice de fortes actions cristallines : assez fortes pour détruire le couplage orbite-spin et même affecter le couplage *ll*, sans toutefois annuler le nombre quantique S, comme dans les autres nickelocyanures et dans les cobalticyanures, ainsi que dans $Fe(CN)_6K_4$. C'est à $Fe(CN)_6K_3$ qu'il faudrait plutôt comparer $Ni^{II}(CN)_4Be^{II} . 2H_2O$ dont l'analyse chimique figurant dans le tableau ci-dessus confirme la constitution moléculaire. Le sel de fer a bien le paramagnétisme réduit du sel de nickel, avec un déficit de moment relativement beaucoup plus grand : $S \sim 1$ au lieu de $S = 5/2$, prévu par la règle de Hund, s'il n'en a pas la symétrie.

Le moment 3,53 observé pour l'ion Nd^{+++} dans le cobalticyanure anhydre, est de 4 % inférieur au moment théorique 3,68 de Van Vleck et Miss Frank.

Un déficit de cet ordre a été observé dans les sels simples NdF_3 (3,41), $Nd_2(SO_4)_3$ (3,47) et Nd_2O_3 (3,42 et 3,32) par différents auteurs ([2]); les actions cristallines qu'il peut évoquer ne sont donc pas particulières à la structure anormale des cyanures.

La valeur élevée du moment de l'ion Nd^{+++} dans le nickelocyanure à 7 molécules d'eau, surpassant de 9 % environ le nombre théorique, ne résulte pas d'erreurs expérimentales : les poids moléculaires calculé et trouvé pour ce complexe magnétiquement pur se confondent, en effet, à 3 °/₀₀ près, ainsi que l'indique l'analyse chimique consignée dans le tableau. A moins de l'attribuer à une libération très faible et peu vraisemblable du nickel coordonné, on peut penser qu'il s'agit d'une propriété normale de l'ion Nd dans un sel contenant de nombreuses molécules d'eau de coordination. Les valeurs suivantes du moment ont été signalées : 3,83 dans $Nd_2(SO_4)_3.8H_2O$ ([3]); 3,82 dans $Nd_2Mg(SO_4)_4$ dissous ([4]).

En résumé, dans les cyanures étudiés dans ce travail, si le nickel et le cobalt entrent dans le cas exceptionnel de la théorie des champs cristallins de Van Vleck, le comportement de l'ion libre Nd^{+++} peut être considéré comme aussi normal que dans les sels simples.

EFFET RAMAN. — *Anomalies dans le spectre de diffusion des cristaux piezoélectriques. I. Mise en évidence des ondes élastiques longitudinales et transversales dans les cristaux cubiques.* Note de Mme **Lucienne Couture-Mathieu**, MM. **Henri Poulet** et **Jean-Paul Mathieu**, présentée par M. Jean Cabannes.

Dans les cristaux cubiques, les vibrations propres triplement dégénérées se décomposent en une vibration longitudinale simple et une vibration transversale double, selon les directions relatives du moment dipolaire de la vibration et de la direction de propagation de l'onde. La théorie de l'effet Raman de ces vibrations donne l'explication de la polarisation anormale de certaines raies du chlorate et du bromate de sodium.

On trouve dans le spectre de Raman du chlorate de sodium, une raie surnuméraire (1 026 cm^{-1}), d'intensité relativement forte, qui possède des caractères de polarisation ne permettant pas de la classer dans les types A, E ou F des vibrations des cristaux cubiques. Les interprétations que l'on pourrait proposer : harmonique, fréquence de combinaison, résonance de Fermi, pouvoir rotatoire, etc., ont fait l'objet d'une étude critique ([1]) d'où il ressort que

---

([2]) *Le Magnétisme* (*Institut International de Coopération Intellectuelle*, III, 1940, p. 161.

([3]) P. W. Selwood, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 3161 et 4869.

([4]) G. Dupouy, *Comptes rendus*, 202, 1938, p. 646.

([1]) L. Couture et J.-P. Mathieu, *Ann. Phys.*, 3, 1948, p. 521; J.-P. Mathieu, *J. Chim. Phys.*, 46, 1949, p. 58.

l'origine et le comportement de cette raie posent un problème encore non résolu, que nous nous proposons d'aborder ici.

Dans le cas d'un cristal cubique du type ClNa, plusieurs auteurs ([2]) ont montré que la fréquence d'une onde élastique dont le vecteur de propagation $\vec{k} = 1/\lambda$ n'est pas nul et qui transporte une vibration optique produisant un moment dipolaire dans la maille, dépend de la direction de propagation de l'onde par rapport à la direction de la vibration; pour une même longueur d'onde, on peut distinguer des ondes élastiques transversales et longitudinales, de fréquences nettement différentes, ces dernières étant plus élevées.

C'est seulement dans les cristaux piézoélectriques que les vibrations optiques produisant un moment dipolaire peuvent être actives dans l'effet Raman. Dans ces cristaux, nous appellerons onde longitudinale une onde dont la vibration produit un moment dipolaire ayant la direction du vecteur de propagation $\vec{k}$ et onde transversale une onde dont la vibration produit un moment dipolaire perpendiculaire à $\vec{k}$.

On sait que dans les cristaux cubiques, seules les vibrations triplement dégénérées de type F produisent un moment dipolaire $\vec{M}$. Nous supposerons que ces vibrations se séparent en une vibration longitudinale et deux vibrations transversales, ces dernières dégénérées entre elles par raison de symétrie.

A chaque vibration triplement dégénérée correspondent trois coordonnées normales q', q'' et q''' et trois tenseurs de polarisabilité dérivés $\partial T/\partial q'$, $\partial T/\partial q''$, $\partial T/\partial q'''$ ([3]). On peut représenter vectoriellement les coordonnées normales, en leur donnant la même direction que le moment de dipôle $\vec{M}$ dans la vibration correspondante. Par une transformation de coordonnées, on peut passer des vecteurs $\vec{q'}$, $\vec{q''}$, $\vec{q'''}$ à trois autres vecteurs : l'un $\vec{q_l}$ ayant la direction de $\vec{k}$ et les deux autres q_t et $q_{t'}$, orthogonaux et perpendiculaires à $\vec{k}$. On obtient facilement par identification les expressions des tenseurs dérivés correspondants : $\partial T/\partial q_l$, $\partial T/\partial q_t$, $\partial T/\partial q_{t'}$ dans chacun des cas d'étude expérimentale qui ont été définis ailleurs ([1]). De là, on passe aux tableaux d'intensités. Le premier, relatif à l'onde longitudinale, est obtenu en élevant au carré les coefficients du tenseur $\partial T/\partial q_l$; le second, relatif à l'onde transversale, en prenant la somme des carrés des coefficients correspondants des deux tenseurs $\partial T/\partial q_t$ et $\partial T/\partial q_{t'}$.

On calcule alors les facteurs de dépolarisation que doivent avoir les raies qui correspondent aux vibrations longitudinales ρ_l et celles qui sont dues aux vibrations transversales ρ_t.

([2]) R. H. Lyddane et K. F. Herzfeld, *Phys. Rev.*, 54, 1938, p. 846; H. Frohlich et N. F. Mott, *Proc. Roy. Soc.*, A, 171, 1939, p. 496; J. Couture, *Revue Scientifique*, 85, 1947, p. 86.

([3]) L. Couture et J.-P. Mathieu, *J. Phys.*, 6, 1945, p. 314.

Le tableau permet de comparer ces prévisions aux résultats expérimentaux pour le chlorate de sodium. Le montage est celui de l'effet Raman transversal; Ox est la direction d'éclairement, Oy celle de la lumière diffusée, $\vec{k}$ est à 45° de Ox et à 135° de Oy. Bien que les valeurs de ρ soient très sensibles aux erreurs de taille et d'orientation du cristal dans le montage, l'accord entre la théorie et l'expérience est suffisant pour montrer que l'une des raies de type F que l'on prévoit dans le spectre de haute fréquence [1] se décompose en une raie à 987 cm^{-1} correspondant aux vibrations transversales et une raie à 1026 cm^{-1} correspondant aux vibrations longitudinales.

		ρ expérimental.		ρ théorique				
		987.	1026.	Trans.	Long.	F.	E.	A.
Cas 1	l.n.	2,8	0,9	3	1	2	0	0
	E_y.......	1,4	0,06	2	0	1	In.	In.
Cas $2a$	(l.n.).....	2,3	0,7	3	1	2	0	0
Cas $2b$	l.n.	0,4	1,1	0,33	1	0,50	3	0
	E_y.......	0,6	14	0,50	∞	1	In.	In.
Cas $3a\alpha$	l.n.	0,6	0,3	0,75	0,17	0,40	2	0
	E_z.......	1,8	0,06	∞	0	0,33	2	0
Cas $3a\beta$	(E_z)......	0,35	t. f.	0,33	In.	0,33	2	0

l.n. : lumière incidente naturelle; E_y, E_z : lumière incidente polarisée; In. : vibration inactive; cas $3a\alpha$: angle $(C_2^z, k) = 9°44'$; cas $3a\beta$: angle $(C_2^z, k) = 99°44'$; t. f.=très faible.

Le spectre d'absorption infrarouge du chlorate de sodium en poudre montre seulement une forte bande à 990 cm^{-1}. La vibration transversale est donc active en absorption, tandis que la vibration longitudinale ne l'est pas, comme permet de le prévoir la transversalité du champ électrique des ondes lumineuses. La vibration longitudinale n'apparaît pas dans le spectre Raman des solutions.

La raie située à 845 cm^{-1} dans le spectre Raman du bromate de sodium a des caractères de polarisation analogues à ceux de la raie 1026 cm^{-1} du chlorate; elle est également inactive en infrarouge.

Ainsi s'explique l'origine de raies surnuméraires et de polarisation anormale dans le spectre Raman de cristaux cubiques piézoélectriques, en même temps qu'est mise en évidence par l'effet Raman la séparation des ondes élastiques longitudinales et transversales.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur l'émission de neutrons par le samarium.* Note (*) de M. **Maurice Nahmias**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Poursuivant l'étude de faibles émissions de neutrons [1] avec des compteurs

(*) Séance du 7 avril 1952.

[1] *Comptes rendus*, 203, 1951, p. 1185.

proportionnels à BF_3, j'ai essayé de mettre en évidence le phénomène observé, par voie de traces photographiques, par Yagoda et Kaplan [2]. Malgré l'important coefficient d'absorption du Sm pour les neutrons lents, ces auteurs ont mis en évidence une émission de neutrons par Sm_2O_3 cinq fois plus faible que celle de la fission spontanée de l'uranium. Le sujet présente un intérêt particulier du fait que la transition α du ${}^{147}_{62}Sm$ au ${}^{143}_{60}Nd$ donne un noyau ayant 83 neutrons. Le ${}^{139}_{56}Ba$ a également 83 neutrons, soit un de plus que la couche ou nombre magique 82, et l'on sait que ce noyau émet un neutron. Si l'on admet que la période du ${}^{147}Sm$, de concentration isotopique, 15 %, est de 10^{12} années, on trouve qu'une molécule-gramme de Sm émet quelques 160 000 α de 2,2 MeV/m. J'ai utilisé 1 kg de Sm_2O_3 exempt de Be et contenant moins de 1 % d'impuretés. La composante neutronique qui serait due aux particules alpha du Sm est par conséquent négligeable.

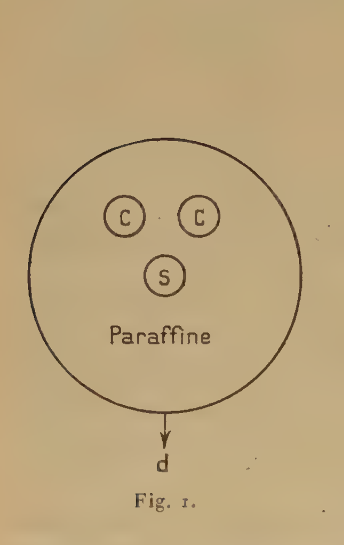


Fig. 1.

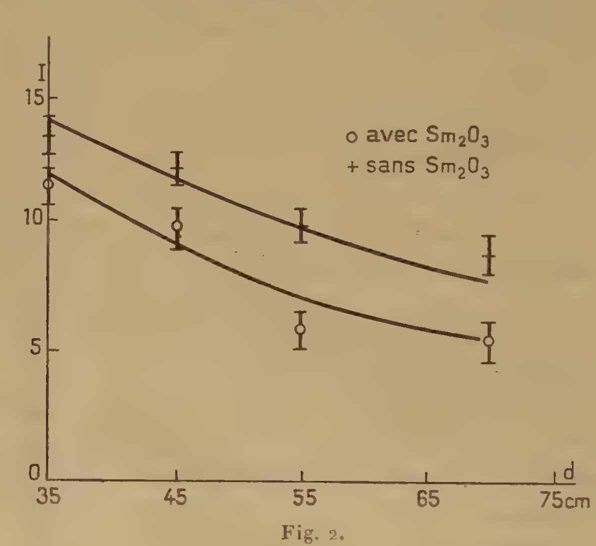


Fig. 2.

Deux compteurs en laiton de 35 cm de long, 5 cm de diamètre et de 12 cm de pression de BF_3, sont branchés en parallèle sur un amplificateur proportionnel. Ils sont placés dans un cylindre en paraffine de 50 cm de hauteur et 30 cm de diamètre (*fig.* 1). Dans l'axe du cylindre on place soit le sel de Sm, dans un sachet en cellophane, soit 1 kg d'oxydes d'uranium.

Le mouvement propre de l'ensemble est de $0{,}9 \pm 0{,}15$ c.min. et passe à $1{,}9 \pm 0{,}3$ avec le sel d'uranium tandis qu'il n'est que de $0{,}8 \pm 0{,}15$ avec 1 kg de Sm_2O_3. Le rendement, mesuré avec une source de 1 mg de Ra mélangé à du Be, placée en *s*, à mi-hauteur de l'axe du cylindre de paraffine, est de 7 pour 10 000. Le flux de neutrons mesuré avec l'oxyde d'uranium, donne une période de fission spontanée de 235 U de l'ordre de 10^{15} années, en accord

(2) *Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 702.

avec des expériences déjà décrites ([1]) et effectuées avec un dispositif analogue. La figure 2 montre les variations des courants mesurés en fonction de la distance d source-compteurs, avec et sans 1 kg de Sm_2O_3. La loi en $1/d^2$ est vérifiée dans les deux cas d'une façon satisfaisante. Le sel de Sm réduit d'environ 20 % le flux de neutrons de la source.

Bien qu'à la limite de détection de l'effet prévu, j'aurais dû observer, en présence du Sm, un courant légèrement supérieur au mouvement propre, soit environ 1,1 c/mn au lieu de 0,9 c/mn. J'observe, au contraire, une légère diminution (0,8 c/mn) due à l'absorption des neutrons cosmiques par le Sm.

En cours d'expériences un article de Chatterjee et Olcott ([3]) infirme également les résultats de Yagoda et Kaplan. Utilisant un système plus sensible que le mien (six compteurs à 45 cm de pression de $B_{10}F_3$), ces chercheurs trouvent aussi une diminution de l'ordre de 20 % du rendement en neutrons de leur ensemble expérimental, en présence d'oxalate de Sm (782 g de Sm).

Les traces photographiques observées par Yagoda et Kaplan ne sont par conséquent pas dues au Sm ou au Nd.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Nouvelle détermination des intensités des groupes de structure fine de la transmutation* $AcC \xrightarrow[\gamma]{\alpha} AcC''$. Note (*) de Mme **Glaphyra Vieira** et Mlle **Lidia Salgueiro**, présentée par M. Frédéric Joliot.

La complexité du rayonnement α émis par l'AcC a été établie par Rutherford et ses collaborateurs ([1]), à l'aide de la chambre à ionisation différentielle. Ces auteurs ont montré que l'AcC émettait deux groupes de rayons α.

La méthode de spectrographie magnétique a également été appliquée à l'étude de l'AcC sans que de nouvelles composantes aient pu être décelées ([2]), ([3]).

Grâce à des plaques sensibles aux rayons α individuels exposées dans le Grand Aimant permanent de Bellevue et mises à notre disposition par MM. Rosenblum et Valadares, nous avons pu déterminer avec précision le rapport d'intensité des deux raies qui constituent ce spectre. Les clichés ont

---

([3]) *Phys. Rev.*, 85, 1952, p. 147.

(*) Séance du 21 avril 1952.

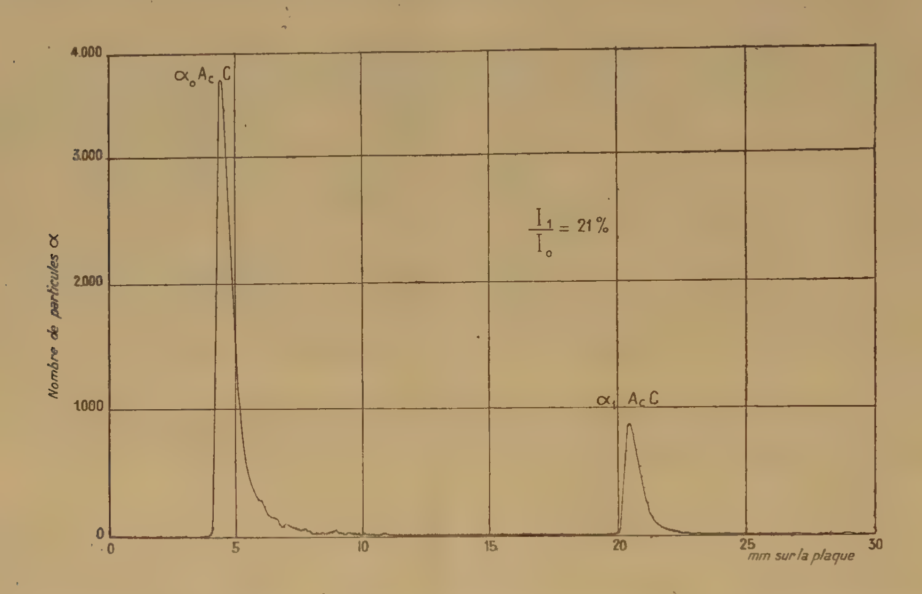
([1]) Rutherford, Ward et Wynn-Williams, *Proc. Roy. Soc.*, A, 129, 1930, p. 211; Rutherford et Wynn-Williams, *Proc. Roy. Soc.*, A, 133, 1931, p. 351; Rutherford, Wynn-Williams, Lewis et Bowden, *Proc. Roy. Soc.*, A, 139, 1933, p. 617.

([2]) Mme Curie et Rosenblum, *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 33; *Journal de Phys. et le Radium*, VII, 2, 1931, p. 309.

([3]) Rosenblum, Guillot et Mlle Perey, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1274; *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 175.

été obtenus suivant la technique du Laboratoire de l'Aimant permanent de Bellevue ([4]).

La statistique a porté sur environ 150 000 particules. La figure reproduit le résultat de l'analyse d'un de ces clichés.



Le rapport du nombre de trajectoires sur les deux raies est 100/21,9. Ce rapport doit être corrigé, du fait que les rayons de courbure correspondant aux deux raies sont différents; en effectuant cette correction on obtient le rapport suivant :

$$\frac{\text{intensité de } \alpha_0}{\text{intensité de } \alpha_1} = \frac{100}{21,1}.$$

On aura, par conséquent, pour 100 désintégrations les intensités

$$\alpha_0 = 82,6\ \%, \qquad \alpha_1 = 17,4\ \%.$$

Les valeurs antérieurement déterminées étaient :

Chambre différentielle	84 % et 16 %
Compteur	78 % et 22 % (corrigée)

Si l'on admet pour $H\rho$ de la raie α_0 la valeur ([5]) de $H\rho = 370\,670$ Oe.cm, on obtient pour $H\rho$ de α_1 la valeur $H\rho = 360\,815$ Oe.cm; ces valeurs de $H\rho$ correspondent respectivement aux énergies de 6 621 keV et 6 274 keV. La différence énergétique des particules des deux groupes est, par conséquent, de 347 keV; cette différence, corrigée du recul radioactif, devient 353 keV.

([4]) Rosenblum, *Nucleonics*, 4, 1949, p. 38.

([5]) Rosenblum et Dupouy, *Journal de Phys. et le Radium*, VII, 5, 1933, p. 262.

D'après l'analyse du rayonnement β émis dans cette transmutation, Surugue [6] a déduit pour le rayonnement γ correspondant à la transition $\alpha_1 \rightarrow \alpha_0$ la valeur énergétique de 350 keV.

La connaissance des intensités des deux raies nous a permis de recalculer les rayons effectifs nucléaires pour les deux composantes. En employant la formule de Gamow [7] on obtient :

Rayon effectif pour α_0..............	$6{,}20.10^{-15}$ cm
» » » α_1..............	$6{,}53.10^{-13}$ cm

ce qui permet de conclure immédiatement que $j_1 < j_0$. La connaissance de ces rayons contribuera à l'évaluation des nombres j, différence des spins totaux des noyaux en transformation, les nombres j présentant en effet, un intérêt d'actualité dans la théorie du modèle des couches nucléaires.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Spectre β de conversion interne émis dans la transmutation thorium X → thoron.* Note de MM. **Salomon Rosenblum**, **Manuel Valadares** et **Marcel Guillot**, présentée par M. Frédéric Joliot.

L'interprétation de la structure fine du spectre magnétique α du Th X [1] se heurtait à une difficulté soulevée par Feather [2]. En effet, les recherches plus récentes entreprises dans le but de mettre en évidence l'existence d'un spectre β de conversion interne émis par Th X → Tn sont restées négatives [3].

Nous avons donc repris, à l'aide d'un spectrographe magnétique à 180°, l'étude du rayonnement β de conversion interne émis au cours des transmutations qui conduisent du thorium X au thorium B; pour faciliter les expériences, nous avons surtout employé des sources de R Th en équilibre avec ses descendants. On a également utilisé des sources de Th X (contenant très peu de R Th) et des sources contenant exclusivement le dépôt actif du thoron. Toutes les plaques obtenues avec des sources de R Th ou de Th X étaient comparées avec des plaques obtenues dans les mêmes conditions de champ magnétique, mais avec comme source le dépôt actif.

Nous avons observé tant avec les sources de R Th que de Th X quatre nouvelles raies qui n'étaient pas présentes sur les spectres du dépôt actif.

---

(6) *Thèse Doct. Sc.*, Paris, 1936.

(7) Gamow et Critchfield, *Theory of Atomic Nucleus and Nuclear Energy-sources*, p. 174. Clarendon Press, Oxford, 1949.

(1) Rosenblum, Valadares, Pérey et Vial, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 1009.

(2) *Nucleonics*, 5, 1949, p. 22.

(3) Meitner, *Z. Physik.*, 52, 1928, p. 645; Surugue et Tsien-San-Tsiang, *Comptes rendus*, 213, 1941, p. 172.

Raie.	HR(Oe.cm) ([4]).	Énergie (keV).	Intensité (visuelle).
1.........	593	30,1	moyenne
2.........	712	42,8	faible
3.........	1358	142,2	forte
4.........	1774	226,7	moyenne

L'étude du spectre α du Th X a mis en évidence l'existence de trois raies; les intervalles énergétiques (corrigés du recul du noyau) par rapport à la raie fondamentale sont respectivement de 238 keV et 497 keV. Le groupe correspondant à environ 240 keV étant plus fortement excité, on peut espérer trouver les rayonnements β de conversion interne correspondants. En effet, en utilisant la raie de HR = 1358 Oe.cm, on trouve 142,2 + 98,6 (K de 86) = 240,8 keV, en bon accord avec $\Delta E_\alpha = 238$ keV.

La conversion de ce rayonnement γ dans les trois sous-niveaux L donnera lieu à trois raies dont l'énergie sera respectivement 222,7 keV pour L_I, 223,5 keV pour L_{II} et 226,1 keV pour L_{III}. Les deux premières de ces raies se confondent, dans les conditions expérimentales où nous avons travaillé, avec des raies I et I_a du dépôt actif; finalement la troisième coïncide, étant donné la précision des mesures, avec la raie 4 du tableau précédent. On peut en résumé, admettre que les raies 3 et 4 ont leur origine dans la transmutation Th X $\rightarrow$ Tn :

$$142,2 + 98,6\,(\text{K de } 86) = 240,8\ \text{keV},$$
$$226,6 + 14,7\,(\text{L}_{\text{III}} \text{ de } 86) = 241,4\ \text{keV},$$

Nous avons essayé de déterminer l'intensité absolue de la première de ces raies en admettant pour la raie F du Th B l'intensité de 30 électrons pour 100 désintégrations ([5]). Cette détermination est nécessairement peu précise; d'une part nous ne tenons pas compte de la perte possible de substance radioactive au cours des transmutations successives, et, d'autre part, nous avons à comparer deux raies d'intensités très différentes.

Nous avons obtenu la valeur 0,46 pour 100 désintégrations. Comme le nombre de noyaux excités, d'après la structure fine du spectre magnétique, est de 5 %, on obtient pour le rapport (nombre d'électrons K/nombre de noyaux excités) la valeur 9×10^{-2}; cette valeur est légèrement inférieure à celle du coefficient α_K ou β_K = nombre d'électrons K/nombre de photons.

([4]) On a pris comme étalons, pour la détermination des HR des raies nouvelles, les valeurs données par Arnoult (*Thèse Doct. Sc.*, Paris, 1939) pour les raies A et B, et celles de Lindström (*Phys. Rev.*, **83**, 1951, p. 465), pour les raies F et I du dépôt actif.

([5]) Nous avons pris la moyenne des valeurs 31,3 et 28,8 données respectivement par Martin et Richardson (*Proc. Roy. Soc.*, **195** A, 1948, p. 287) et par Feather, Kyles et Pringle (*Proc. Phys. Soc.*, **61**, 1948, p. 466).

Des tables de Rose et collaborateurs [6] on déduit, par interpolation, pour $Z = 86$ et $h\nu = 240$ keV, les valeurs suivantes de α_K (rayonnement électrique) et β_K (rayonnement magnétique) :

α_1	α_2	α_3	β_1	β_2	β_3
4.10^{-2}	10^{-1}	$2,6 \times 10^{-1}$	1	3	8

D'après la théorie, l'hypothèse d'un rayonnement électrique dipolaire ayant une énergie de 240 keV seulement ne semble pas admissible et l'on peut conclure qu'il s'agit d'un rayonnement électrique quadrupolaire.

Si l'on calcule, d'après la formule de Gamow [7] l'intensité de la raie de structure fine pour $j = 2$, on trouve 3,2 % inférieure à la valeur expérimentale qui est de 5 %. La connaissance de j étant assez bien établie, la formule de Gamow serait donc en défaut.

Nous n'avons pas encore observé de raies correspondant à l'état excité de 497 keV, mais ce résultat n'est pas surprenant, étant donné l'intensité très faible de l'état excité, de quelques millièmes; nos plaques présentent, par ailleurs, un voile assez important.

En ce qui concerne les raies 1 et 2, nous ne pouvons pas encore dire à quelle transmutation de la filiation du ThX elles appartiennent; d'après leurs énergies et intensités relatives, on serait tenté de les considérer comme les raies L et M d'un rayonnement γ, dont l'énergie serait de l'ordre de 50 keV.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le spectre de vibration de l'acide nitrique dans l'infrarouge*. Note de M. **Claude Fréjacques**, présentée par M. Jean Cabannes.

Le spectre infrarouge de l'acide nitrique a été étudié par Freymann [1], avec un appareil d'un type déjà ancien. Travaillant avec un spectrographe Perkin-Elmer 12 C et des cellules à fenêtres de saphir ou de chlorure d'argent, nous avons pu mettre en évidence un certain nombre de faits nouveaux : positions exactes des bandes liquide et vapeur, nouveaux harmoniques, enveloppe des bandes de vibration-rotation, ce qui permet une attribution plus sûre des fréquences. Le tableau ci-après résume les résultats.

Les attributions de fréquence faites par Chedin [2], puis Massignon et

---

(6) Rose, Goertzel, Spinrad, Harr et Strong, *Phys. Rev.*, 83, 1951, p. 79.

(7) Gamow et Critchfield, *Theory of Atomic Nucleus and Nuclear Energy-sources*; Clarendon Press, Oxford, 1949, p. 174.

(1) *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 1339.

(2) *J. Phys.*, 10, 1939, p. 445.

Mathieu (³), et Nielsen Redlich (⁴) et Ingold et Millen (⁵) diffèrent essentiellement par une inversion des attributions des fréquences ν_2 et ν_4, c'est-à-dire respectivement vibration symétrique et déformation de NO_2 et vibration de valence de N—OH. Nos résultats montrent que c'est l'attribution de Massignon et Mathieu qui est correcte. Le fort déplacement vers les grandes fréquences quand on passe de la vapeur à l'acide liquide et à l'acide hydraté (bande à 940 cm⁻¹ pour l'acide à 75 %) indique que c'est la bande 880 cm⁻¹ qui est la bande de déformation. De plus Massignon et Mathieu (³) ont montré que la fréquence de déformation des groupements NO_2 aliphatiques se trouve également vers 880 cm⁻¹; enfin, la bande de vibration N—OH à 677 cm⁻¹ est très faible dans l'infrarouge comme on doit s'y attendre.

NO_3H vapeur (cm⁻¹).	NO_3H liquide (cm⁻¹).	Intensité.	Enveloppe de rotation (classification de Dennison).	Attribution. Modèle de Massignon et Mathieu (³).
3 550	3 380	intense	pas observé	OH
3 000	2 990	faible	»	$\nu_1+\nu_3$
2 620	2 615	»	»	$2\nu_1$
1 674	1 666	intense	»	ν_3
1 306	1 300	très intense	A	ν_1
1 208	–	faible	B (doublet Q non résolu)	$2\nu_5$
880	920	très intense	A (branches PQR bien marquées)	ν_2
762	767	moyenne	C (branche Q très intense)	ν_6
677 ?	677 ?	très faible	–	ν_4

L'enveloppe de rotation-vibration de la bande 762 cm⁻¹, bande inactive Raman découverte par Freymann, confirme l'hypothèse faite par celui-ci en l'attribuant à la fréquence de déformation hors du plan de la molécule. La raie faible Raman à 1530 cm⁻¹ est bien le premier harmonique de cette fréquence ν_6. Enfin la bosse à 1340 cm⁻¹ dans la bande Raman de 1300 cm⁻¹ de Ingold et Millen ne doit pas être attribuée à la fréquence de déformation de OH (elle n'apparaît pas dans l'infrarouge, mais plutôt à l'harmonique $2\nu_4$.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les acidités des gels mixtes silice-alumine.* Note (*) de MM. **Yves Trambouze**, **Louis de Mourgues** et **Marcel Perrin**, présentée par M. Paul Pascal.

Les systèmes $x\ SiO_2 — y\ Al_2O_3$, qu'ils soient préparés par voie chimique ou qu'ils soient l'élément constitutif de terres naturelles, sont parmi les cata-

(³) *Ann. Phys.*, 16, 1941, p. 5.
(⁴) *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 654
(⁵) *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 2612.

(*) Séance du 21 avril 1952.

lyseurs employés dans les transformations d'hydrocarbures. De nombreux auteurs tels que Thomas [1], Tamele [2], Oblad [3] et leurs collaborateurs ont établi que l'acidité de ces composés est un facteur déterminant de leur activité catalytique.

Les gels mixtes silice-alumine sont préparés par coprécipitation de deux solutions de chlorure d'aluminium et de métasilicate de sodium. Le précipité est lavé, séché à 110°, échangé par une solution de chlorure d'ammonium et calciné à 500°. Malgré des lavages poussés, une partie des ions Na^+ reste combinée à l'acide aluminosilicique que constitue le gel. L'acidité protonique d'un tel système provient de ce que l'aluminium, sous l'influence de la silice, devient tétracoordiné et introduit une structure d'aluminate. Lors de la calcination, une déshydratation partielle transforme cet acide en anhydride qui présente alors une acidité de Lewis, l'aluminium étant tricoordiné.

Si tous les auteurs admettent une acidité protonique en fin de précipitation, une certaine divergence apparaît quant à son évolution ultérieure. Pour certains, l'acide formé ne résisterait pas au séchage et l'apparition d'une acidité structurale, lors de la calcination, serait due à la déshydratation du gel. Pour d'autres, le gel mixte aurait une capacité d'échange très instable vis-à-vis d'une élévation de température et, à la calcination, présenterait une très faible acidité de Lewis due à une modification structurale. Aucun chercheur ne semble admettre une relation étroite entre l'acidité initiale et l'acidité de Lewis et les méthodes employées pour mesurer les deux formes d'acidité ne semblent pas très sûres.

La présente Note a pour but d'apporter quelques précisions sur l'évolution des acidités des gels mixtes.

Nous avons mesuré la capacité d'échange et l'acidité protonique en échangeant le cation fixé sur le gel par de l'acide chlorhydrique dilué. Les protons fixés sont échangés à leur tour par une solution d'acétate d'ammonium rigoureusement neutre dont le pH est déterminé en fin d'opération [4]. Une méthode de mesure continue a été recherchée [5] pour suivre l'évolution thermique de l'acidité. Nous avons aussi échangé directement le gel sodique par du chlorure d'ammonium, puis dosé le sodium passé en solution, et l'ammoniac fixé. Nous mesurons l'acidité de Lewis par thermométrie selon la méthode adaptée par l'un de nous [6], en employant des bases de Lewis telles que le dioxane et l'acétate d'éthyle en solution benzénique.

Nous avons étudié cinq gels, désignés par les lettres A et E, dont les rap-

---

(1) *Ind. Eng. Chem.*, 41, 1949, p. 2564.
(2) *Discuss. Faraday Soc.*, n° 8, 1950, p. 270.
(3) *Discuss. Faraday Soc.*, n° 8, 1950, p. 279.
(4) MAEHL, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 12, 1940, p. 24.
(5) *Bull. Soc. Chim.*, 1952, (sous presse).
(6) Y. TRAMBOUZE, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 648.

ports pondéraux $Al^2O^3/(SiO^2+Al^2O^3)$ sont respectivement 10,8, 16,2, 24,7, 30,0 et 41,3 %. Le tableau I rassemble les teneurs en chaque constituant (en milli-équivalents par gramme actuel de gel), l'acidité Lewis (en milli-équivalents de base fixée par gramme de catalyseur) et le rapport atomique Na/Al pour chaque système examiné.

Tableau I.

Gels.	A.	B.	C.	D.	E.
SiO_2 (m-équiv/g)	12,4	11,0	10,0	9,1	7,9
AlO_2^- (m-équiv/g)	1,75	2,55	3,90	4,60	6,40
$\frac{1}{2}Na_2O$ (m-équiv/g)	1,60	2,05	2,35	2,07	1,10
Na^+ échangé (m-équiv/g)	1,6	2,0	2,3	2,1	1,0
NH_4^+ échangé (m-équiv/g	1,5	2,0	2,3	2,0	1,0
Acidité de Lewis à 600°	1,5	1,7	2,4	1,9	0,8
Na/Al	0,9	0,8	0,6	0,45	0,17

Ces résultats conduisent aux conclusions suivantes :

Comme il a été déjà démontré, l'acidité passe par un maximum pour un gel à 25 % environ d'alumine. Le tableau I montre sans ambiguïté que ce maximum est obtenu sensiblement pour la composition Na_2O, Al_2O_3, $6\,SiO_2$ d'un certain nombre de minéraux et de terres. La plupart des auteurs ont également observé que le rapport Na/Al est voisin de 1 pour de faibles teneurs en alumine. Cependant, ce rapport s'écarte assez rapidement de l'unité pour décroître à peu près linéairement au fur et à mesure que le gel s'enrichit en alumine.

Par chauffage, l'acidité initiale du gel se transforme intégralement en acidité de Lewis. Les faibles écarts observés proviennent (*voir* tableau II) de ce que, même à 600°, toute l'acidité protonique n'a pas été détruite.

Nos résultats montrent également qu'à toute température la somme des deux formes d'acidité est sensiblement constante. Un simple dosage du sodium combiné dans le gel en fin de précipitation suffit donc pour donner une idée assez précise de l'acidité du catalyseur à sa température d'emploi.

Tableau II.

Température (°C)	20.	100.	300.	500.	600.	700.
Acidité protonique	2,0	1,8	0,9	0,7	0,3	0,1
Acidité de Lewis	–	–	1,0	1,2	1,7	1,9

Nous avons vu que le rapport Na/Al décroît lorsque augmente la teneur en alumine; que, par contre, la stabilité de l'acide protonique semble croître avec la quantité d'alumine. Ainsi, à 500°, le gel A ne conserve plus que 20 % de son acidité protonique alors que le gel E présente encore une acidité de l'ordre de 70 %. Nous développerons ce point particulier dans une publication ultérieure.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de l'adsorption des gaz sur la transformation superficielle d'une structure martensitique par revenu d'un acier trempé.* Note de M. **Joseph Maurer**, présentée par M. Albert Portevin.

On peut mettre en évidence, une variation de la vitesse de transformation de la martensite en perlite, par revenu d'un acier trempé en relation avec l'atmosphère gazeuse en présence. Cet effet est lié à l'adsorption des gaz à la surface du réseau cristallin.

La mise en évidence d'une variation superficielle des températures de transformation polymorphique [1] et de fusion [2] des corps solides en présence de gaz adsorbés, nous a incité à étudier cette influence des gaz sur la transformation de la martensite en perlite, par revenu d'un acier. En effet, cette transformation correspond à la fois à un changement de structure cristalline et à une précipitation. Cette étude, qui touche la destruction des états hors d'équilibre dans les aciers, pouvait présenter un certain intérêt pratique.

Nous sommes parti d'un acier à 0,8 % de carbone, qui a été obtenu à l'état martensitique par trempe à l'eau d'échantillons recuits à 950°, sous argon, pendant 30 m. Les échantillons se présentaient sous la forme de cubes de 1 cm de côté, dont la face d'expérimentation était polie spéculairement.

La progression de la transformation martensitique a été suivie par l'examen micrographique des échantillons. Cette transformation se manifeste également par des variations de dureté que nous avons mesurées par deux méthodes : la microdureté superficielle au moyen du microscléromètre Reichert, à pointe de diamant, et la dureté Brinell au moyen d'un appareil à billes classique.

Les échantillons sont dégazés avant l'essai, pendant 15 m, à 160°, dans un vide compris entre 10^{-5} et 10^{-6} mmHg. Cette température constitue la limite à partir de laquelle on peut observer la transformation. Le gaz, purifié et soigneusement desséché sur une colonne de P_2O_5, est ensuite introduit, et les échantillons sont maintenus pendant 20 m à une température fixe comprise entre 200 et 500°.

Les gaz utilisés sont H_2, Ne, A, CO_2. Les revenus ont aussi été effectués sous un vide de 5.10^{-6} mmHg. Les résultats obtenus sont résumés dans les courbes ci-après.

Courbes (fig. 1 et 2). — Relatives aux microduretés. Nous avons choisi

---

(1) H. Forestier et J. P. Kiehl, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 2288.
(2) H. Forestier et J. Maurer, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1664.

pour la comparaison, les duretés correspondant à un diamètre d'empreinte de 10 μ. Dans ce cas, la profondeur d'empreinte est de l'ordre de 2 μ.

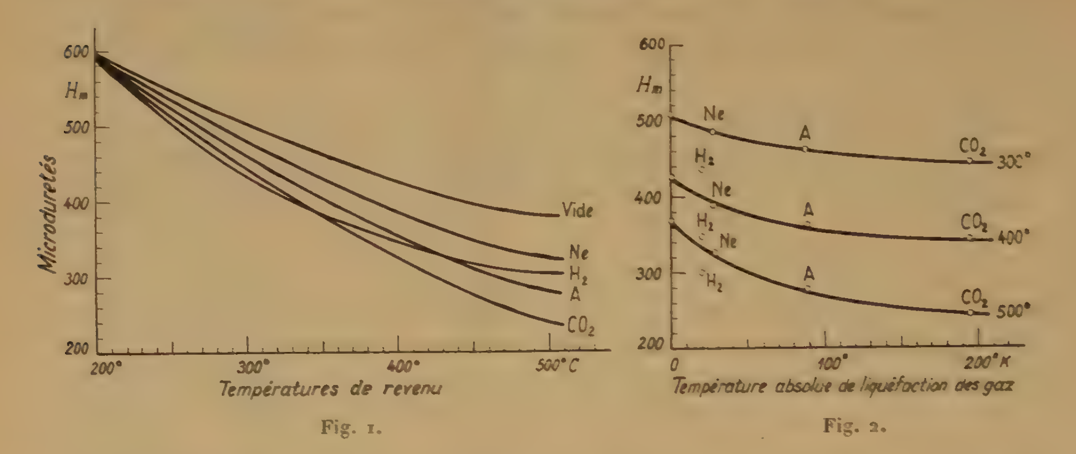


Fig. 1. Fig. 2.

Courbe (*fig.* 3). — Cette courbe est relative aux duretés Brinell. La profondeur d'empreinte dans ce cas est de l'ordre de 0,04 mm.

Courbe (*fig.* 4). — La valeur de la microdureté peut dépendre de la charge en relation avec la possibilité d'écrouissage; cette courbe indique le sens de la variation de la dureté en fonction de la charge suivant le gaz en présence.

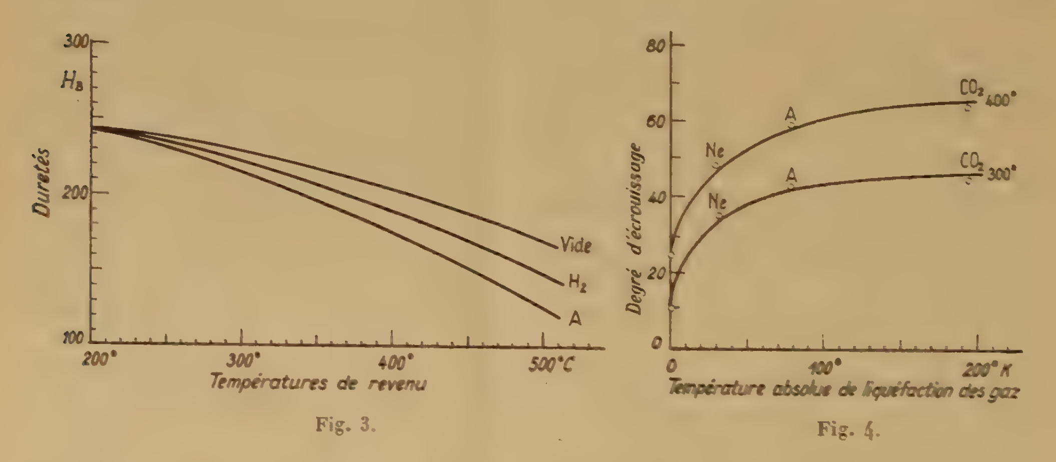


Fig. 3. Fig. 4.

Les résultats sont confirmés par l'observation micrographique des échantillons.

L'examen de ces courbes conduit aux conclusions suivantes :

1° L'allure générale des courbes (*fig.* 1 et 3) est analogue pour les différents gaz, sauf pour H_2; cette anomalie, que nous ne retrouvons pas dans les mesures de dureté à grande profondeur d'empreinte (Brinell), peut être due à un début de décarburation de la surface du métal, en présence de

traces de vapeur d'eau provenant de la réduction d'oxydes à l'état d'impuretés dans le métal. Cette décarburation serait sensible jusqu'à une profondeur de 2 μ, tandis qu'elle n'interviendrait plus à une profondeur de 0,04 mm.

2° La vitesse de transformation de la martensite varie suivant la nature du gaz adsorbé.

3° A température et pression constantes, la vitesse de transformation est une fonction croissante, régulière, de la température de liquéfaction du gaz utilisé, donc du pourcentage de gaz adsorbé (*fig.* 2).

D'autre part, nous avons pu établir que l'écrouissage dépendait du gaz en présence (*fig.* 4). A température et pression constantes, le réseau présente une susceptibilité à l'écrouissage plus grande après revenu dans CO_2 que dans le vide.

Le phénomène antérieurement observé sur les transformations polymorphiques et sur la fusion de corps purs cristallisés se retrouve donc, dans le cas de la transformation de la martensite en perlite, dans les aciers trempés, et paraît bien relever du même mécanisme : variation de stabilité du réseau cristallin superficiel du solide.

RADIOCHIMIE ANALYTIQUE. — *Méthode de détection fine et de microdosage du cuivre dans les solides, aux différents stades de préparation des substances luminescentes.* Note (*) de M. **Edmond Grillot**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Après une longue irradiation à la pile de Châtillon, tout solide contient une quantité de radiocuivre 64 proportionnelle à sa teneur en cuivre. Limite de détection : 10^{-8} g de cuivre. Cette technique fournit le moyen, qui manquait jusqu'ici, de doser le cuivre dans les solides luminescents, à la fin ou aux différents stades de leur fabrication. Possibilités de généralisation de cette méthode à d'autres impuretés luminogènes ou extinctrices.

Certaines impuretés luminogènes ou extinctrices sont capables de provoquer ou de modifier la luminescence des substances minérales cristallines à des teneurs si faibles qu'elles ne peuvent plus être détectées, ni par les méthodes chimiques les plus sensibles, ni par les raies ultimes spectrophotographiques [1]. C'est ainsi que le cuivre qui est l'un des luminogènes les plus actifs et les plus difficilement éliminables, manifeste déjà souvent sa présence à des teneurs inférieures à 10^{-6} g/g de substance luminescente; cependant, dans un sulfure de zinc phosphorescent, son réactif

---

(*) Séance du 16 avril 1952.

(1) *Voir* par exemple H. W. Leverenz, *An introduction of luminescence of solids*, London and New-York; 1950.

colorimétrique le plus sensible, le diéthyldithiocarbamate de sodium en permet seulement le dosage avec un seuil de sensibilité de l'ordre de 10^{-8} g/g.

Aussi, la purification préalable de toutes les matières premières utilisées pour la préparation de chaque produit luminescent, qui doit être extrêmement minutieuse, n'a pu être effectuée jusqu'ici que par des méthodes empiriques, puisque seulement contrôlables par les propriétés luminescentes elles-mêmes des produits finaux. Même si le degré de purification de ces matières premières était atteint, certains traitements ultérieurs tels que l'action de gaz comme l'hydrogène sulfuré ou des calcinations à 1000 ou 1200° risquent d'introduire des impuretés. Les importantes fluctuations de propriétés luminescentes d'échantillons apparemment préparés d'une manière identique tiennent à des polutions invérifiables qui se produisent au cours de ces traitements et manipulations.

Dans une Note précédente, Mme Grillot et moi-même [2] avons décrit un moyen efficace de contrôle des modes de purification d'une solution aqueuse, vis-à-vis du cuivre, d'une sensibilité 1000 fois plus grande que celle de la colorimétrie au diéthyldithiocarbamate de sodium. Il consistait à suivre l'élimination, par ce mode de purification, d'ions cuivre préalablement soumis pendant 64 h au flux maximum de neutrons de la Pile de Châtillon.

Ce procédé de détection, qui met à profit la grande section efficace de ^{63}Cu, est susceptible de nombreuses applications. Il permet en particulier le microdosage très poussé du cuivre dans un solide quelconque : les neutrons, qui produisent un nombre d'atomes de radiocuivre 64 proportionnel à celui des atomes de ^{63}Cu, rendent possible la détection de 10^{-8} g de cuivre. Si la teneur en cuivre est supérieure à la $n^{\text{ième}}$ partie de 10^{-8} g/g, la quantité de radiocuivre 64 formée au cours de 64 h d'irradiation de N grammes de cette substance est donc mesurable. Il suffit pour cela d'isoler ce radiocuivre des autres produits radioactifs qui l'accompagnent à la sortie de la Pile puis de l'entraîner à se déposer complètement sur l'une des faces d'une pastille de zinc de 3 cm de diamètre. Son activité est caractérisée et mesurée au moyen d'un compteur de Geiger-Müller de type cloche, à fenêtre circulaire de 3 cm de diamètre et de 0,02 mm d'épaisseur. En la comparant à celle, mesurée dans les mêmes conditions, d'une quantité connue de cuivre provenant d'un sel de cuivre pur ayant subi le même bombardement de neutrons, on en déduit la concentration du cuivre dans le solide étudié. La méthode présente de plus l'avantage que seul ce cuivre y est détecté, à l'exclusion de tout appoint ultérieur, volontaire ou provenant des réactifs employés pendant la séparation.

---

(2) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1262.

Voici, à titre d'exemples, deux dosages effectués sur des matières premières de la préparation du sulfure de strontium luminescent :

Après avoir subi l'irradiation, 0,4605 g de soufre de grande pureté ont été mis à digérer à l'ébullition dans une solution concentrée de sulfite de sodium. Après addition de 0,3 mg de Cu^{++} inactif, la séparation de Cu^{++} marqué a été obtenue par action successive de 8-hydroxyquinoléine en milieu de pH 4, par SH_2 en milieu acide et enfin par dépôt spontané sur la lame de zinc. L'activité présentait bien la période et l'absorption par les écrans caractéristiques de ^{64}Cu : résultat : $2,4.10^{-6}$ g Cu par gramme S.

De l'oxalate de strontium, obtenu par mélange de solutions saturées à chaud de nitrate de strontium et d'oxalate d'ammonium ayant subi au préalable une longue ébullition en présence de magnésium a été également irradié. La solution de sulfate de strontium obtenu à partir de 0,2960 g de celui-ci a été ensuite traitée comme ci-dessus. Sa teneur en cuivre était $8,0.10^{-6}$ g Cu par gramme.

La méthode de microdosage décrite ici peut également permettre de préciser certains points théoriques de luminescence cristalline. Jusqu'ici la composition des solides luminescents ne pouvait être que calculée d'après les quantités des différentes substances mises en œuvre; mais la composition réelle pouvait en être différente par suite, soit de vaporisations, soit d'incorporations fortuites. Le nombre et la concentration respectives, des différentes impuretés luminogènes ou extinctrices existant réellement dans une substance luminescente pourront être mieux précisées quand la mesure s'avérera généralisable, avec les moyens actuels à d'autres impuretés minérales. En ce qui concerne le microdosage du cuivre déjà mis au point, il permettra peut-être de résoudre la question du zinc interstitiel luminogène dans le sulfure de zinc à luminescence bleu clair, après que des recherches, actuellement en cours, auront permis de préciser la proportion dans laquelle la réaction (*n, p*) de passage du $^{64}_{30}Zn$ au $^{64}_{29}Cu$ s'effectue dans la pile de Châtillon.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les phosphates d'aluminium.*

Note de MM. **Henri Guérin** et **René Martin**, présentée par M. Paul Lebeau.

L'établissement du diagramme d'équilibre du système : P_2O_5—O_3Al_2—OH_2 à 60° met en évidence l'existence des phosphates d'aluminium suivants : $3P_2O_5.O_3Al_2.6OH_2$, $2P_2O_5.O_3Al_2.4OH_2$, $3P_2O_5.2O_3Al_2.10OH_2$ et $P_2O_5.O_3Al_2.4$ et $10OH_2$. Les sels anhydres correspondants, chauffés dans le vide, sont décomposés à des températures d'autant plus élevées que le rapport O_3Al_2/P_2O_5 est plus grand.

Nos connaissances sur les phosphates d'aluminium étant limitées à la description de certains sels, obtenus généralement par double décomposition, il nous a semblé intéressant d'entreprendre sur ces composés des recherches analogues à celles que nous avions effectuées précédemment sur les arséniates d'aluminium [1]. Nous avons donc établi le diagramme d'équilibre

(1) H. Guérin et R. Martin, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 2025.

$P_2O_5-O_3Al_2-OH_2$ à 60°, puis examiné l'action de la chaleur sur les divers sels isolés.

1. *Étude du système* $P_2O_5-O_3Al_2-OH_2$ *à* 60°. — Toute une série de mélanges d'eau, d'acide phosphorique et d'alumine hydratée pure ont été agités à 60° jusqu'à réalisation de l'équilibre. Après détermination de la composition chimique, de la densité et du pH des diverses solutions saturées, nous avons caractérisé les phases solides en équilibre avec celles-ci par la méthode des restes.

Les divers résultats obtenus permettent les conclusions suivantes :

1° *Le phosphate monoaluminique :* $3P_2O_5.O_3Al_2.6OH_2$ ou $(PO_4H_2)_3Al$ est stable au contact des solutions titrant plus de 54,5 % de P_2O_5 (8,7 % d'O_3Al_2). Ce sel cristallise en grands bâtonnets agissant sur la lumière polarisée (extinction droite). Il est très hygroscopique et s'hydrolyse très rapidement.

2° Le sel $2P_2O_5.O_3Al_2.4OH_2$ qui correspond à l'arséniate

$$2As_2O_5.O_3Al_2.3OH_2$$

isolé précédemment, cristallise comme celui-ci en fines aiguilles caratérisées par une extinction oblique. Son domaine de stabilité est très limité puisqu'il est compris entre 54,5 % de P_2O_5 (8,7 % d'O_3Al_2) et 52,7 % de P_2O_5 (8,8 % d'O_3Al_2). Il est également très hygroscopique et hydrolysable.

3° *Le phosphate bialuminique :* $3P_2O_5.2O_3Al_2.10OH_2$ ou $(PO_4H)_3Al_2.3.5OH_2$ apparaît entre 52,7 % (8,8 % d'O_3Al_2) et 40,7 % (7,9 % d'O_3Al_2) de P_2O_5. Ce sel, qui se présente en tablettes triangulaires, agissant sur la lumière polarisée absorbe, lorsqu'on le laisse à l'air, une quantité d'eau correspondant sensiblement à la formation du sel $3P_2O_5.2O_3Al_2.20OH_2$. Il s'hydrolyse en phosphate trialuminique.

4° *Le phosphate trialuminique* existe sous deux états d'hydratation : $P_2O_5.O_3Al_2.4OH_2$, stable entre 40,7 % de P_2O_5 (7,9 % d'O_3Al_2) et 31,2 % de P_2O_5 (6,8 % d'O_3Al_2), et $P_2O_5.O_3Al_2.7OH_2$, stable entre 31,2 % (6,8 % d'O_3Al_2) et des traces de P_2O_5, sels microcristallins. Son hydrolyse est très lente et ne nous a pas conduits à des composés définis.

2. *Action de la chaleur sur les phosphates d'aluminium.* — Sous l'action de la chaleur les phosphates d'aluminium se déshydratent ainsi : $3P_2O_5.O_3Al_2.6OH_2$ se transforme en *métaphosphate* à 180°, $2P_2O_5.O_3Al_2.4OH_2$ perd 2 mol d'eau à 150° et les deux autres à 180°, $3P_2O_5.2O_3Al_2.10OH_2$ fournit du *pyrophosphate* d'aluminium à 180°.

Le phosphate trialuminique est obtenu anhydre à 115°.

Lorsqu'on soumet à des chauffes systématiques dans le vide les sels anhydres ainsi obtenus, on constate les transformations suivantes :

Dès 820°, le métaphosphate d'aluminium $3P_2O_5.O_3Al_2$ perd de l'anhydride phosphorique et se transforme en $2P_2O_5.O_3Al_2$. Celui-ci n'est stable que jusqu'à 850°, température à laquelle il fournit le pyrophosphate

$3 P_2O_5 . 2 O_3Al_2$. Ce dernier se décompose à son tour à 880° avec formation de phosphate trialuminique PO_4Al, qui, à partir de 1000°, est pyrolysé en P_2O_5 qui se sublime et O_3Al_2.

Cette décomposition des phosphates sous la seule action de la chaleur n'avait pas été signalée jusqu'ici.

En résumé, le diagramme d'équilibre des phosphates d'aluminium est assez différent de celui relatif aux arséniates, établi précédemment, puisqu'il permet de définir des phosphates caractérisés par des rapports O_3Al_2/P_2O_5 égaux à 1/3, 1/2, 2/3 et 1, alors que seuls les arséniates correspondant aux rapports O_3Al_2/As_2O_5 : 0,5 et 1 avaient pu être isolés.

L'étude de l'action de la chaleur sur ces sels nous a permis de montrer que les phosphates d'aluminium, considérés jusqu'ici comme stables à température élevée, subissent une décomposition comparable à celle des arséniates.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'isomorphisme des chlorure et bromure basiques de magnésium du type* $X_2Mg, 9Mg(OH)_2, 5H_2O$. Note de Mme **Léone Walter-Lévy** et Mlle **Yolande Bianco**, présentée par M. Paul Pascal.

La méthode de formation des chlorures basiques de magnésium précédemment décrite a été appliquée aux bromures de 25 à 175° (1). Plusieurs sels nouveaux ont été décelés par examen aux rayons X. L'un d'entre eux présente un diagramme à peu près identique à celui du chlorure $Cl_2Mg, 9Mg(OH)_2, 5H_2O$.

La zone de formation de ce composé débute à 75° et subsiste jusqu'à 175°. En fonction de la concentration en bromure, elle s'étend à 75, 100, 125, 150 et 175°, respectivement de 2,3; 2,0; 2,2; 2,5; 2,5 à 2,5; 3,4; 3,2; 2,9; 2,9 mol pour 1000 g. Elle est donc la plus large à 100°, où ce bromure se forme à l'exclusion des autres sels basiques; limitée alors par le domaine de la magnésie hydratée $Mg(OH)_2$ aux faibles concentrations, elle persiste jusqu'aux solutions saturées en bromure. La moyenne de cinq rapports stœchiométriques correspondant aux paliers de composition fixe à cette température a donné

$$\frac{Br_2}{Mg} = 0,101 \pm 0,001, \qquad \frac{H_2O}{Mg} = 1,39 \pm 0,04,$$

ce qui correspond exactement à la formule $Br_2Mg, 9Mg(OH)_2, 5H_2O$, formule analogue à celle du chlorure.

La solubilité du bromure dans les liqueurs mères, toujours faible, est du même ordre que celle du chlorure (0,03 mol de MgO pour 1000 g). Comme le chlorure, le bromure basique est détruit par l'eau, mais se laisse laver à l'alcool et l'éther, sécher à l'air et sous P_2O_5, sans décomposition.

---

(1) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 513 et 1108.

Au microscope les deux halogénures se présentent sous forme de pinceaux de très longues et très fines aiguilles.

Les distances réticulaires du bromure en angströms et les intensités relatives des raies correspondantes, qui peuvent être comparées à celles déjà données du chlorure (1) sont les suivantes : m 7,968 ; f 7,367 ; ff 5,833 ; FF 4,084 ; m 3,675 ; ff 3,472 ; f 3,080 ; ff 2,791 ; ff 2,728 ; f 2,647 ; fff 2,608 ; fff 2,522 ; F 2,400 ; F 2,262 ; f 2,148 ; m 1,978 ; f 1,713 ; f 1,581 ; ff 1,558 ; m 1,534 ; fff 1,488 ; fff 1,447 ; fff 1,434 ; fff 1,360 ; ff 1,331 ; ff 1,284 ; fff 1,264. Les douze premières distances réticulaires du chlorure se retrouvent avec, à peu près les mêmes valeurs, les trois premières raies ayant des intensités plus faibles.

Le rapport des densités du bromure et du chlorure déterminées à 25° par la méthode du flacon, à l'aide de xylène après dégazéification, $2,247/2,011 = 1,117$ est presque identique au rapport des masses moléculaires des deux halogénures $799,38/710,46 = 1,125$. Il s'ensuit que les mailles élémentaires sont vraisemblablement les mêmes, à une légère dilatation de celle du bromure près, décelée d'ailleurs, par la comparaison des distances réticulaires.

Nous avons donc pu mettre en évidence un bromure très basique de magnésium Br_2Mg, 9 $Mg(OH)_2$, 5 H_2O, analogue par sa formule et isomorphe du chlorure Cl_2Mg, 9 $Mg(OH)_2$, 5 H_2O, précédemment décrit, mais dont le domaine d'existence est plus étendu que celui très réduit du chlorure.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'apparition de l'orientation privilégiée* [112] *dans le cuivre déformé plastiquement et recristallisé.* Note de MM. **Paul Bastien** et **Jean Pokorny** (1), présentée par M. Albert Portevin.

Dans une étude antérieure, nous avons trouvé la texture (2) fibreuse simple [111] sur le cuivre filé à chaud et dans les couches périphériques de barres de ce métal étirées à froid, les régions axiales possédant la texture fibreuse double [111] et [100]. Par recristallisation entre 300 et 500° de volumes possédant la texture double, l'orientation [111] s'atténue rapidement, puis entre 500 et 1000°, se renforce notablement, ceci résultant essentiellement d'un grossissement préférentiel très accusé des grains ayant cette orientation.

La texture fibreuse [112], trouvée par Schmid et Wassermann (3) sur fils

(1) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2447.

(2) Nous désignons ici par texture fibreuse le résultat des phénomènes d'orientation cristalline produits par une déformation plastique.

(3) *Z. Physik*, 40, 1927, p. 451.

de cuivre tréfilés et recuits, a été recherchée par nous à l'aide des rayons X de façon particulièrement soignée en vue de mettre en évidence s'il n'y en avait pas des traces dans nos échantillons. Deux méthodes intégrantes ont été utilisées : *a.* la première a été appliquée sur un plan taillé parallèlement à l'axe de la barre et animé des mouvements indiqués sur la figure 1, en

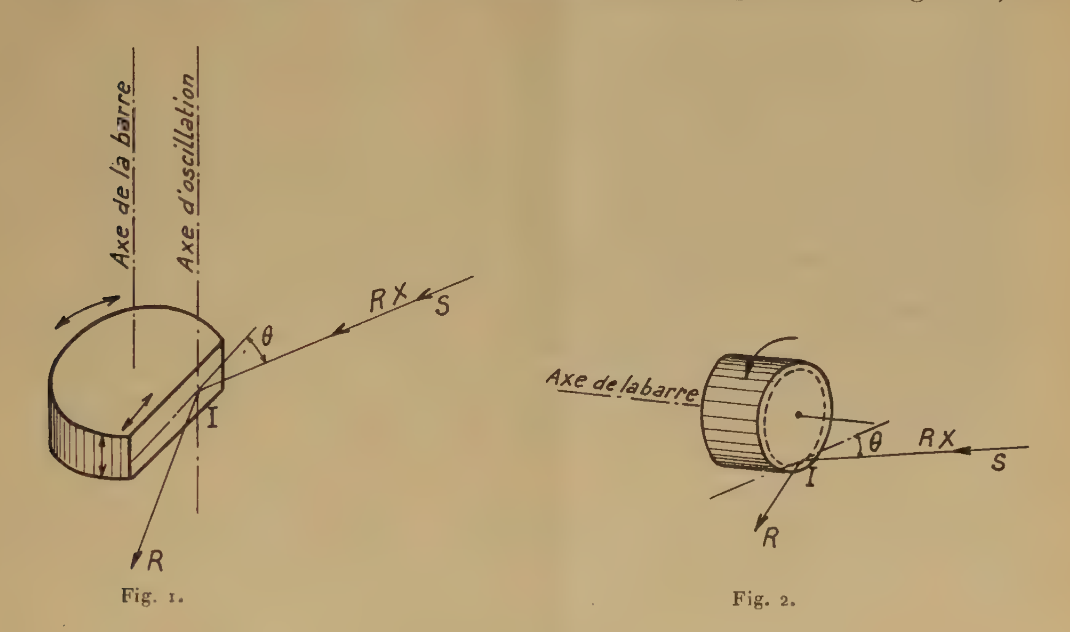


Fig. 1. Fig. 2.

gardant l'axe de la barre parallèle à une direction fixe de l'espace; l'orientation [112] donne, dans ce cas, des taches particulières dont les plus visibles (celles ne se confondant pas avec les taches données par [111] et [100]) sont équatoriales; *b.* la deuxième consiste à attaquer une section droite de la barre en rotation autour de son axe (*fig.* 2) par le faisceau de rayons X sous l'angle $\theta_{(422)\beta}$ qui donne une tache équatoriale sur la raie $(422)_\beta$ lorsque les grains irradiés ont l'orientation [112] dans le sens de l'étirage; trois diagrammes sont alors pris en dirigeant successivement le faisceau de rayons X sur la périphérie de la barre, puis sur la zone à mi-rayon et enfin sur la région axiale.

Les résultats trouvés ont été les suivants : sur le métal filé à chaud ou étiré à froid, la texture fibreuse [112] n'existe pas, quelle que soit la position considérée sur la section droite. Après recristallisation à 1000°, l'orientation privilégiée [112] n'existe pas non plus dans le métal filé, ni dans les régions axiales et à mi-rayon du métal étiré; par contre, dans les régions périphériques du métal étiré et recristallisé, une orientation [112] très faible peut être mise en évidence (*fig.* 3 et 4).

En vue de préciser ceci, les barres de cuivre pur utilisées dans les essais précédents ont été tréfilées au diamètre de 2 mm. Sur ce métal fortement

écroui, on constate la texture fibreuse double [100] et [111], mais les grains ayant l'orientation [111] sont nettement plus nombreux que précédemment, ce qui tend à confirmer que l'orientation limite d'un cuivre complètement écroui est [111] comme prévu théoriquement par W. R. Hibbard ([4]). Par recuit de ces fils à 500°, la texture fibreuse [100] domine, elle est ensuite

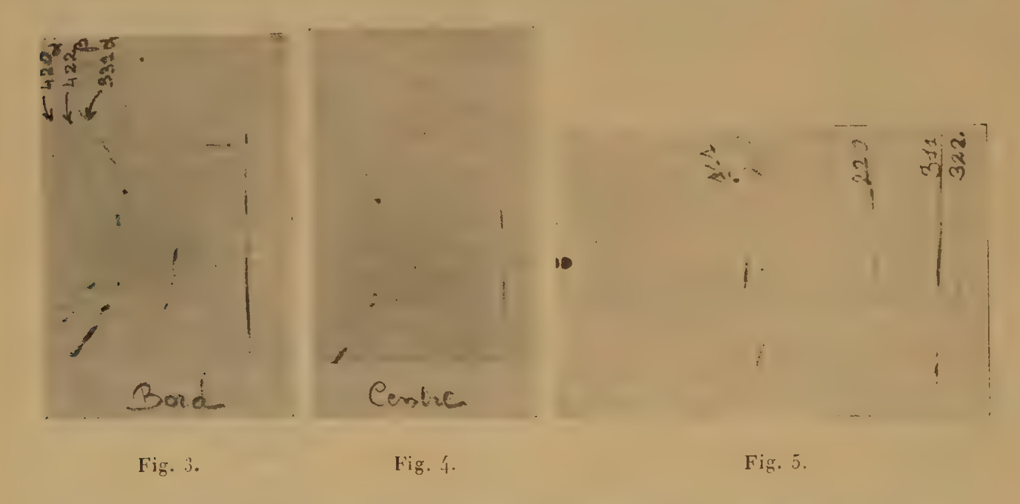


Fig. 3. Fig. 4. Fig. 5.

Fig. 3 et 4. — Métal écroui par étirage et recristallisé à 1000° (barre) (diagrammes enregistrés par la méthode *b*). Bord : [112] faible. Centre : absence de l'orientation [112].

Fig. 5. — Fil fortement écroui et recristallisé à 1000° (diagramme enregistré par la méthode *a*). Orientation [112].

remplacée progressivement par celle caractérisée par la texture [112] entre 500 et 700°; à 1000°, on obtient presque uniquement cette dernière (*fig.* 5).

Ceci permet de faire disparaître la discordance apparente existant entre nos résultats et ceux de Schmid et Wassermann et de divers auteurs; sur barres étirées de diamètres assez importants (14 mm par exemple), la texture fibreuse [111] n'apparaît que très faiblement et superficiellement dans les régions ayant par conséquent subi l'action perturbatrice de frottement de la filière; plus on se rapproche de l'axe de la barre et plus la déformation plastique est de caractère uniaxial, conduisant après recristallisation à la texture fibreuse [100] ou [111] suivant la température. Sur fils suffisamment fins, l'action de la filière se fait sentir jusqu'à cœur et la texture fibreuse de recristallisation [112] apparaît intensément en tout point.

([4]) *Trans. A. I. M. E.*, 185, 1949, p. 598.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de quelques alcools sur les méthacrylates.* Note (*) de M. **Paul Bieber**, transmise par M. Marcel Delépine.

Dans le cadre de nos études sur les méthacrylates ([1]), ([2]), nous avons examiné l'action de quelques alcools ROH sur les esters méthacryliques $CH_2{=}C(CH_3)COOR'$. Les produits attendus sont ceux résultant d'une addition sur la double liaison C=C, d'une substitution de R à R' et enfin des deux réactions simultanées.

Dans le cas simple où R=R', on obtient par catalyse alcaline (RONa, ROK) les composés d'addition $ROCH_2CH(CH_3)COOR$ accompagnés, pour R à nombre de carbone supérieur à 3, de produits di- ou trimères non examinés. Le rendement baisse avec l'allongement de la chaîne. Il est respectivement de 65,5 ; 50,2 ; 4,5 % pour $R{=}CH_3$, C_2H_5, $n-C_4H_9$. Il est fortement influencé par une ramification. Pour $R{=}i-C_3H_7$ l'addition est douteuse; elle est nulle pour $t-C_4H_9$.

Ces observations concordent avec celles, connues, de la série acrylique ([3]). Elles sont complétées par l'étude de l'addition de ROH sur le nitrile méthacrylique, plus réactif que l'ester. Ce dernier a été préparé à partir de l'acétone-cyanhydrine par déshydratation au moyen de P_2O_5 en milieu SO_2 liquide (Rdt 45 %). Le rendement en alcoxynitriles est respectivement de 67; 53,4; 46,4; 23,9; 4,5 % pour $R{=}CH_3$, C_2H_5, $n-C_3H_7$, $i-C_3H_7$, $t-C_4H_9$. $n-C_4H_9OH$ dans d'autres conditions opératoires a donné 61 %.

L'addition est une réaction réversible. Le départ d'alcool est catalysé par des acides et des bases. La facilité d'addition s'interprète par la mésomérie du système conjugué.

Le cas $R \neq R'$ est plus complexe. A côté de la réaction d'addition, l'alcoolyse prend une part importante. On observe, en effet, la formation des composés

(I) $R'OH$,

(II) $CH_2{=}C(CH_3)COOR$,

(III) $CH_2(OR')CH(CH_3)COOR'$,

(IV) $CH_2(OR)CH(CH_3)COOR$,

(V) $CH_2(OR')CH(CH_3)COOR$,

et

(VI) $CH_2(OR)CH(CH_3)COOR'$.

Pour $R{=}C_2H_5$ ou $i-C_3H_7$ et $R'{=}CH_3$ on obtient des mélanges difficiles

(*) Séance du 21 avril 1952.

([1]) P. Bieber, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 291.

([2]) P. Bieber, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 655.

([3]) Rehberg, Dixon. *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 2205.

à séparer. Mais pour $R = n - C_4H_9$ et $R' = CH_3$, on peut mettre en évidence (I), 23 % (II), 3 % (IV) et 15 % du mélange (V) + (VI) : $É_{17}$ 80-82°, d_4^{18} 0,9311 ; n_D^{18} 1,415 à 1,417. Pour $R = CH_3$ et $R' = n - C_4H_9$ on obtient 52,5 % (I), (II), 2 % (III), 24 % (IV), 25 % du mélange (V) + (VI).

Dans l'espoir d'isoler les composés (VI) à l'état pur, nous avons essayé l'action, en milieu éthéré, de RONa solide sur $CH_2BrCH(CH_3)COOR'$. La réaction de déshydrohalogénation se fait beaucoup plus facilement que celle d'échange. L'ester non saturé en résultant donne ensuite les réactions d'addition et d'alcoolyse. Ainsi par action de CH_3ONa sur $CH_2BrCH(CH_3)COOn-C_4H_9$, nous n'avons isolé à 3° que des produits de déshydrohalogénation : $CH_2=C(CH_3)COOC_4H_9$ (51 %) et d'alcoolyse $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$ (10 %) et C_4H_9OH (env. 30 %). A 35° on peut, en plus, mettre en évidence des composés d'addition $CH_2(OCH_3)CH(CH_3)COOCH_3$ et 26 % du mélange (V)+(VI). Avec C_6H_5ONa et $CH_2BrCH(CH_3)COOCH_3$ à température ordinaire, nous n'avons isolé que les produits résultant d'un enlèvement de HBr : $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$ et C_6H_5OH.

Les esters (VI) peuvent être préparés purs par action des chlorures d'acide sur MgBr(OR'). Ainsi $CH_3OCH_2CH(CH_3)COCl$ donne

$$CH_3OCH_2CH(CH_3)COOn-C_4H_9 \text{ (rdt 54 \%)}.$$

L'intérêt principal de cette étude réside dans la comparaison entre les amines et les alcools dans leur action sur les méthacrylates. L'effet frappant est la facilité relative des actions sur le groupe éthylénique et sur la fonction ester. On voit nettement que l'addition sur la double liaison est moins facile pour les alcools que pour les amines. La substitution dans le groupe ester, au contraire est plus aisée pour les alcools que pour les amines. L'influence de la longueur de chaîne et de la ramification est sensible pour les amines et les alcools. La réactivité additive de la double liaison C = C est augmentée par substitution de la fonction nitrile au carboxyle ou par remplacement d'un H en β par rapport au carboxyle par un radical alcoxy ou un halogène.

Pour les amines nous avons montré [1] que l'addition est primaire et que la substitution lui fait suite. Il en est encore ainsi dans le cas des phénols. Ainsi par action du phénol sur le méthacrylate de méthyle, seul le phénoxyisobutyrate de méthyle a pu être isolé, avec un rendement de 5,6 %. Dans le cas des alcools, il est permis de supposer que l'alcoolyse est souvent plus rapide que l'addition. C'est en particulier ce que fait penser l'expérience citée de CH_3ONa sur l'ester bromé. Le produit d'alcoolyse est isolé dès 3°, alors que le produit d'addition est apparu dans des conditions plus énergiques seulement.

Au total, le parallélisme amines-alcools est très frappant, mais on constate nettement ses limites.

Dans ce travail, 19 composés nouveaux ont été préparés. Leur description détaillée sera publiée ultérieurement.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de quelques tétrahydropyrimidines.* Note de MM. **Olivier Riobé** et **Maurice Lamant**, présentée par M. Marcel Delépine.

Certaines cyclopentano-5.6 tétrahydropyrimidines sont obtenues facilement par condensation de l'aminométhyl-2 aminocyclopentane avec les acides organiques et leurs esters. Ces tétrahydropyrimidines sont parfaitement identifiées par leurs picrates bien cristallisés.

Gabriel et S. Colmann ([1]), étudiant la condensation des acides organiques sur l'*o*-aminobenzylamine, ont préparé la dihydroquinazoline et ses dérivés.

CH CH$_2$ HC C NH$_2$ HC C CH NH$_2$ + R—CO$_2$H → CH CH$_2$ HC C NH HC C C—R CH N + 2.H$_2$O

Nous avons cherché à appliquer cette réaction à une nouvelle diamine, l'aminométhyl-2 aminocyclopentane (*), obtenue par hydrogénation sur nickel Raney de l'imino-2 cyanocyclopentane, et nous l'avons étendue aux esters correspondants.

CH$_2$ H$_2$C CH NH$_2$ H$_2$C CH CH$_2$ NH$_2$ — R—CO$_2$H → 2.H$_2$O ; R—CO$_2$—R′ → H$_2$O + R′OH

+ { CH$_2$ H$_2$C CH N H$_2$C CH C—R CH$_2$ NH (A) ou CH$_2$ H$_2$C CH NH H$_2$C CH C—R CH$_2$ N (B) }

En condensant l'aminométhyl-2 amino cyclopentane — soit avec les acides organiques [dans la proportion d'une molécule d'amine pour 5 molécules d'acide ([2]) l'excès d'acide servant de solvant] — soit avec leurs esters éthy-

([1]) *Ber*, 37, 1904, p. 3643.

(*) Ce produit a été préparé par les services scientifiques de la Société Rhône-Poulenc.

([2]) Paulus, *Thèse*, Fribourg, 1909.

liques en proportions équimoléculaires — nous avons obtenu les cyclopentano 5.6-tétrahydropyrimidines avec des rendements de 75 à 90 %.

Bien qu'on puisse, en théorie du moins, obtenir ainsi deux formes tautomères, les travaux de Gabriel et S. Colmann nous conduisent à admettre la présence de la forme B seulement, que l'on travaille avec l'acide ou avec son ester.

Les tétrahydropyrimidines obtenues, comme les pyrimidines en général, sont distillables sous pression réduite. Elles cristallisent plus ou moins facilement après rectification. Douées d'une odeur forte et désagréable rappelant celle de l'acétamide, elles sont solubles dans l'eau, l'alcool éthylique, le benzène, le chloroforme et le cyclohexane, insolubles dans l'éther ordinaire et l'éther de pétrole. Ce sont des composés très hygroscopiques et cette particularité signalée par Henry Chitwood ([3]) pour les alkylglyoxalidines, rend l'analyse pondérale de nos produits relativement difficile. Les tableaux I et II rassemblent leurs caractéristiques et celles de leurs picrates, seuls dérivés cristallisés facilement accessibles.

Tableau I.

CH_2 / H_2C — CH — NH / H_2C — CH — C—R / CH_2 N

	Formule brute	F (°C).	E (°C).
R = H	$C_7H_{12}N_2$	49–50	$164\text{–}165_{21}$
R = CH_3	$C_8H_{14}N_2$	38–39	$168\text{–}170_{13}$
R = C_6H_5	$C_{13}H_{16}N_2$	45–48	$225\text{–}230_{16}$
R = $CH_2—C_6H_5$	$C_{14}H_{18}N_2$	Gelée visqueuse	$247\text{–}250_{13}$

Tableau II.

Base.	Picrate.	F (°C).	N % ([4]) calculé.	N % ([4]) trouvé.
$C_7H_{12}N_2$	$C_{13}H_{15}N_5O_7$	100,5	19,82	19,70
$C_8H_{14}N_2$	$C_{14}H_{17}N_5O_7$	157–158	19,07	19,13
$C_{13}H_{16}N_2$	$C_{19}H_{19}N_5O_7$	177	16,30	15,80
$C_{14}H_{18}N_2$	$C_{20}H_{21}N_5O_7$	153	15,80	15,56

Ces tétrahydropyrimidines comme les alkylglyoxalidines décrites par Chitwood ([3]), fixent le brome en solution tétrachlorocarbonique; par action de l'acide sulfurique elles s'hydrolysent en redonnant l'acide et le sulfate de la diamine de départ.

([3]) *Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 2424.

([4]) Fleury et Levaltier, *Bull. Soc. Chim.*, 37, 1925, p. 330.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse des Δ_3-benzopyrannes.* Note de MM. **Henri Normant** et **Pierre Maitte**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le noyau hétérocyclique des chromannes est bromé, en position 4, par la bromosuccinimide; des bromures obtenus on passe ensuite aux chromènes. On a réalisé ainsi la première synthèse du simple Δ_3-benzopyranne.

La structure benzopyranne (ou chromène) se rencontre dans divers composés naturels, et la stabilité semble en être assurée par la présence de substituants, généralement aromatiques. En fait, les benzopyrannes Δ_2 et Δ_3, comme les pyrannes correspondants, ne semblent pas avoir été isolés : le présent travail comble cette lacune en ce qui concerne l'isomère Δ_3.

Les chromannes nécessaires ont été obtenus par cyclisation des aryloxy-1-chloro-3-propanes (1) :

ClCH$_2$ CH$_2$ CH$_2$ O A— φ $\xrightarrow{SnCl_4}$ A— φ O

avec A = H, CH_3 et Br.

$SnCl_4$ s'est montré plus avantageux que $ZnCl_2$.

Chromanne (A = H). Rdt 80 %, compte tenu du produit non cyclisé. Redistillé sur Na, liquide incolore. $E_{12,5}$ 89°; n_D^{16} 1,5505; d_4^{16} 1,066; dérivé acétylé F 43-43°,2 (éther de pétrole) (2).

Bromo-6-chromanne (A = Br). E_{15} 140-141°; n_D^{21} 1,5914; d_4^{21} 1,4972; trouvé Br % : 37,40 et 37,59; calculé pour C_9H_9OBr : Br % 37,52.

La cyclisation se fait très mal, mais la bromation dans Cl_4C du chromanne est presque quantitative.

Le passage des chromannes aux chromènes par déshydrogénation sur S ou Se ou par oxydation par SeO_2 n'a pu être réalisé; par contre, il se fait très bien par la suite des réactions :

φ O → Br φ O (I) → OC_2H_5 φ O (III) → φ O

(1) Rindfusz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **41**, 1919, p. 665; Rindfusz et Harnach, *J. Amer. Chem. Soc.*, **42**, 1920, p. 157.

(2) Châtelus, *Comptes rendus*, **224**, 1947, p. 201.

La bromation, effectuée dans Cl_4C en présence de peroxyde de benzoyle et au moyen de bromosuccinimide fournit un mélange de bromo-4 (I) et de bromo-6 (II) chromannes. Une réaction brutale et l'emploi de réactifs purs et secs favorisent l'introduction de Br dans l'hétérocycle. Le mélange brut des bromures est alors traité par C_2H_5ONa qui laisse (II) inattaqué. Le chromène obtenu peut être souillé de chromanne (impossible à éliminer par distillation) si la bromation a été incomplète. On peut avoir un produit pur en distillant d'abord sous bon vide pour séparer (III) ($É_{0,4}$ 93-94°; $É_{10,5}$ 121-122°), lequel, par chauffage, perd aisément de l'éthanol (dinitrobenzoate F 92°).

Le Δ_3-*chromène* C_9H_8O présente les constantes suivantes : $É_{11,5}$ 90°,5; d_4^{12} 1,0815; n_D^{12} 1,5744; RM trouvée 40,29; calculée 39,14.

Parachor : trouvé 307,2; calculé 305,0.

Spectre Raman : raie de double liaison à 1640 cm^{-1}.

Dibromure-3.4 peu stable, F 124°.

Analyse. — Trouvé %, C 81,15; H 6,07; calculé pour C_9H_8O : C 81,8; H 6,06. Par hydrogénation en présence de Ni Raney, il redonne le chromanne.

Le produit principal de l'action de $(C_2H_5)_2NH$ sur le bromure (I) est le *diéthylamino-4-chromanne* ($C_{13}H_{19}ON$). E_{16} 143°,5; $E_{9,5}$ 134°; n_D^{22} 1,5262; d_4^{22} 1,0136; trouvé N % 7,03, calculé pour $C_{13}H_{19}ON$: N % 6,83. Picrate F 121°,5. Il est accompagné d'un peu de chromène dans les produits neutres.

La méthode a permis de préparer, de même, les composés suivants :

A — φ — O

Méthyl-6 Δ_3-*chromène* ($C_{10}H_{10}O$) A = CH_3. E_{11} 104°; d_4^{16} 1,0602; n_D^{16} 1,5691; RM trouvée 45,12; calculée 43,76.

Analyse. — Trouvé %, C 81,46; H 7,38 calculé pour $C_{10}H_{10}O$: C 82,2 H 6,85.

Dibromure-3.4 peu stable F 84°.

Bromo-6 Δ_3-*chromène* (C_9H_8OBr) A = Br. E_{14} 136°; d_4^{16} 1,6105; n_D^{16} 1,5235; RM trouvée 48,05; calculée 46,80. Analyse : trouvé Br % 37,40, calculé pour C_9H_8OBr : Br % 37,95.

Enfin, elle a permis de préparer un composé connu

φ — O — R R → φ — O — R R

(IV) (V)

(IV) ($R = nC_4H_9$) préparé suivant Smith et Ruoff ([3]) a ainsi donné (V) : $E_{0,8}$ 132°; d_4^{17} 0,9627; n_D^{17} 1,5138; RM trouvée 76,28, calculée 76,10, que ces mêmes auteurs avaient préparé à partir de la coumarine.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réductions sélectives au moyen de l'hydrure d'aluminium et de lithium.* III. *Nouvelle synthèse de la chloromycétine.* Note de Mme **Irène Elphimoff-Felkin**, MM. **Hugh Felkin** et **Zoltan Welvart**, présentée par M. Pierre Jolibois.

La réduction sélective par $LiAlH_4$ de la seule fonction ester des *trans* 2-aryl ou alcoyl 4-carbéthoxy 5-*p*-nitrophényl oxazolines, suivie d'hydrolyse, conduit aux N-acyl *thréo* β-*p*-nitrophénylsérinols. Cette réaction constitue une nouvelle méthode de préparation de la chloromycétine racémique.

L'un de nous a montré ([1]) ([2]) que l'hydrure double d'aluminium et de lithium permet souvent de réduire sélectivement une seule fonction dans des composés comportant deux fonctions différentes, toutes deux réductibles. En particulier il est possible, *en employant la quantité théorique de réactif*, de transformer les esters comportant dans leur molécule une fonction nitro aromatique en nitro-alcools correspondants ([1]).

Dans le but d'élaborer une synthèse avantageuse de la chloromycétine (IV, $R = CHCl_2$), nous avons envisagé l'application de cette méthode de réduction sélective au *thréo* β-*p*-nitrophénylsérinate d'éthyle (I) ou à ses dérivés, en vue d'obtenir le *thréo* β-*p*-nitrophénylsérinol (V).

Les résultats des essais préliminaires ([3]) effectués sur des composés ne comportant pas de groupement nitro dans leur molécule (dérivés de la β-phénylsérine) nous ont laissé prévoir que l'action de la quantité théorique de $LiAlH_4$ sur les carbéthoxy *p*-nitrophényl oxazolines (II, $R = C_6H_5$ et CH_3) permettrait de réduire sélectivement la seule fonction ester de ces oxazolines sans réduire leur groupement nitro.

L'expérience a confirmé cette prévision; l'action de la quantité théorique de $LiAlH_4$ ([4]) sur ces oxazolines conduit à un complexe organo-métallique dont l'hydrolyse plus ou moins poussée permet d'obtenir à volonté soit les hydroxyméthyl *p*-nitrophényl oxazolines (III, $R = C_6H_5$ et CH_3), soit les N-acyl *thréo* β-*p*-nitrophénylsérinols (IV) correspondants. L'hydrolyse ultérieure

---

([3]) Smith et Ruoff, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1940, p. 145.

([1]) H. Felkin, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 304.

([2]) H. Felkin, *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 1316.

([3]) I. Elphimoff-Felkin, H. Felkin, B. Tchoubar et Z. Welvart, *Bull. Soc. Chim., France*, **19**, 1952, fasc. 3-4, p. 252.

([4]) 3/4 mol-g dans le cas de l'oxazoline (II, $R = C_6H_5$) qui possède un atome d'hydrogène mobile.

de ces composés conduit au *thréo* β-*p*-nitrophénylsérinol (V) [5] qui fournit, par dichloracétylation, la chloromycétine racémique (IV, R = $CHCl_2$) [6] :

$$\underset{\text{(I) (thréo)}}{\text{Ar—CH(OH)—CH(NH}_2\text{)—COOC}_2\text{H}_5} \xrightarrow{\text{R—C}(\text{O—R}')=\text{NH, HCl}} \underset{\text{(II) (trans)}}{\text{Ar—CH—CH—COOC}_2\text{H}_5 \text{ (cycle O—C(R)=N)}}$$

$$\xrightarrow{\text{LiAlH}_4} \underset{\text{(III) (trans)}}{\text{Ar—CH—CH—CH}_2\text{OH (cycle O—C(R)=N)}} \xrightarrow{\text{HCOOH}}$$

$$\underset{\text{(IV) (thréo)}}{\text{Ar—CH(OH)—CH(NH—CO—R)—CH}_2\text{OH}} \underset{\text{R—COOR}'}{\overset{\text{HCl}}{\rightleftarrows}} \underset{\text{(V) (thréo)}}{\text{Ar—CH(OH)—CH(NH}_2\text{)—CH}_2\text{OH}}$$

Afin d'éviter ces deux derniers stades (hydrolyse et dichloracétylation), nous nous sommes proposé de réduire une carbéthoxy *p*-nitrophényl oxazoline (II, R=$CHCl_2$) contenant déjà le groupement dichlorométhyle dans sa molécule. En effet, les travaux antérieurs [2] [7] laissaient prévoir que ce groupement ne serait pas attaqué par $LiAlH_4$ dans les conditions où le réactif ne réduit pas le groupement nitro. Nous avons montré que la réduction sélective de la fonction ester de cette oxazoline [8], suivie d'hydrolyse par l'acide formique aqueux, conduit directement, comme nous l'avions espéré, à la chloromycétine racémique (IV, R=$CHCl_2$).

Du fait qu'il est possible, comme nous l'avons montré récemment [9], d'obtenir directement le *thréo* β-*p*-nitrophénylsérinate d'éthyle (I) par condensation

---

[5] J. Controulis, M. C. Rebstock et H. M. Crooks, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1949, p. 2463.

[6] Dans toutes les formules, Ar = *p*-NO_2 — C_6H_4.

[7] C. E. Sroog, C. M. Chih, F. A. Short et H. M. Woodburn, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1949, p. 1710; R. E. Lutz, R. L. Wayland, et H. G. France, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1950, p. 5511.

[8] Lorsque la réduction est effectuée dans l'éther, les rendements obtenus sont nettement inférieurs à ceux obtenus dans le cas des phényl et méthyl oxazolines (II, R=C_6H_5 et CH_3), vraisemblablement à cause de l'insolubilité d'un des complexes alumino-lithiques formés intermédiairement.

[9] I. Elphimoff-Felkin, H. Felkin et Z. Welwart, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1627.

du glycocollate d'éthyle et de l'aldéhyde *p*-nitrobenzoïque, la chloromycétine racémique peut actuellement être préparée en trois opérations à partir de cet aldéhyde ([10]).

Partie expérimentale. — Les *oxazolines* (II) sont préparées par action des chlorhydrates d'imino-éthers sur l'amino-ester (I) ([9]), par une technique déjà décrite ([3]) : $R = C_6H_5$, $C_{18}H_{16}O_5N_2$, F 86-87°; $R = CH_3$, $C_{13}H_{14}O_5N_2$, F 91-92° $R = CHCl_2$, $C_{13}H_{12}O_5N_2Cl_2$, F 72-74°. Les *oxazolines* (III) sont obtenues par réduction sélective suivant la méthode décrite ([4]), en opérant à 0° en milieu très dilué et en dissolvant l'hydroxyde d'aluminium par l'acide acétique aqueux à froid : $R = C_6H_5$, $C_{16}H_{14}O_4N_2$, F 199-200°; $R = CH_3$, $C_{11}H_{12}O_4N_2$, F 159-160°. Les N-acyl β-*p*-nitrophénylsérinols (IV) sont obtenus soit à partir des oxazolines (III), soit directement à partir du mélange réactionnel résultant de la réduction, par action d'une solution diluée d'acide formique. Ils sont identiques aux composés obtenus par acylation de l'amino-diol (V), F 142-143°, auquel ils conduisent par hydrolyse ([5]) : $R = C_6H_5$, F 162-163° ([11]); $R = CH_3$, F 167-168° ([5]); $R = CHCl_2$, F 150-151° ([5]).

CRISTALLOGRAPHIE. — *Faciès en forme de rhombes des microcristaux de* NaCl *servant de noyaux de condensation atmosphérique.* Note de M. **Léopold Facy**, présentée par M. Charles Mauguin.

En examinant au microscope électronique les particules atmosphériques servant de noyaux de condensation on observe fréquemment, comme l'a déjà noté Linke ([1]), des formes en losange souvent très régulières. Certaines figures cristallines, même après métallisation des préparations, ne présentent aucun relief décelable; d'autres au contraire, par leur ombre portée caractéristique, indiquent sans ambiguïté que le cristal est un octaèdre reposant sur une de ses faces (111).

En opérant avec des solutions pures de NaCl pulvérisées de façon à reproduire artificiellement, après évaporation, des particules comparables aux noyaux de condensation, on retrouve avec les formes (100) du système cubique un nombre important de formes en losange semblables à celles données par les noyaux naturels. Certaines de ces formes en losange proviennent de la projection oblique du contour apparent de l'octaèdre, forme de l'holoédrie cubique apparaissant parfois spontanément en présence d'impuretés ou aux grandes vitesses d'évaporation et signalée

---

([10]) Nous décrirons ultérieurement une voie de synthèse analogue conduisant à la chloromycétine optiquement active.

([11]) A. Cestari et S. Bezzi, *Il Farmaco*, 5, 1950, p. 649, et A. Iliceto et E. Scoffone, *Gazz. Chim. Italiana*, 81, 1951, p. 133, indiquent F 152°.

([1]) *Naturwissenschaften*, V 31, 1943, p. 230-231.

tout récemment par Kern (2); d'autres, dénuées de toute ombre portée, proviennent de cristaux tabulaires extrêmement plats.

Dans ce dernier cas, pour les noyaux artificiels comme pour les noyaux naturels, des mesures effectuées sur les clichés donnent pour l'angle aigu du rhombe une série de valeurs assez constantes, respectivement voisines de 53, 62, 73, 77 et 80°. Les deux dernières valeurs étant les plus fréquemment observées.

Malgré la faible précision que l'on est en droit d'attendre de semblables mesures, à partir de clichés qui ne fournissent que la projection de l'angle et non l'angle lui-même, il est à noter que ces valeurs concordent remarquablement avec les angles que font entre elles les faces (120), $(1\bar{2}0)$; (350), $(3\bar{5}0)$; (340), $(3\bar{4}0)$; (450), (450), déjà indiquées par Krat (3), et entre des faces d'indices encore plus élevés puisque des rhombes de 80° correspondant à l'angle des plans (560), $(5\bar{6}0)$ sont encore fréquents.

Devant les dimensions absolues de la gouttelette formée par détente sur une particule de NaCl souvent inférieure au 1/10 de μ, les processus d'évaporation sont extrêmement rapides. Dans une semblable gouttelette toujours étalée, après sa chute sur lamelle ou sur grille collodionnée du porte-objet, le cristal ne pourra croître, en général, que sous forme tabulaire. Au début des processus d'évaporation, tant que la sursaturation n'est pas excessive, un premier embryon de forme cubique (100) a toutes les chances d'apparaître. Dans les premiers stades de sa croissance, il conservera l'aspect d'un cube régulier tant que les dimensions absolues du cristal demeureront petites devant l'épaisseur du milieu liquide. Lorsque la hauteur de l'embryon deviendra notable, le niveau des faces (001) et (001) se trouvera fixé par l'épaisseur du contenu en sel de la solution étalée sur le porte-objet. A partir de cet instant les faces (001), (001) ne joueront plus un rôle prépondérant, non seulement parce qu'elles sont de faible indice, mais surtout parce que la solution mère au-dessus ou au-dessous d'elles est à peu près épuisée et que devant la vitesse des processus d'évaporation, un apport par diffusion dans le liquide devient improbable. C'est à ce moment qu'apparaîtront les faces à grands indices signalées par Krat et qui sont seules compatibles avec la croissance accélérée imposée par une évaporation rapide. Devant les conditions extrêmes qui lui sont imposées, le cristal n'a pas le temps de se développer selon ses faces habituelles qui sont toujours des faces de croissance minima. Suivant les remarques de Bunn et Emmett (4), il se développera par les

(2) *Comptes rendus*, 234, 1951, p. 970.

(3) *Kryst. und Min.*, Leipzig, 7, 1883, p. 393.

(4) *Crystal Growth, General dicussion, Faraday Soc.*, 133, 1949, p. 119.

faces d'indices élevés, adoptant celles qui lui permettront d'absorber les sursaturations rencontrées.

Des formes plates en losange, limitées par les faces (450), (450) ou (560), (560), angles de 77 et 80°, sont les plus fréquemment observées et correspondent à une vitesse critique d'évaporation presque toujours atteinte à l'échelle du noyau de condensation.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Spirales de croissance sur des rubis synthétiques.*

Note de M. **Séverin Amelinckx**, présentée par M. Charles Mauguin.

Des spirales de croissance engendrées par des dislocations hélicoïdales prévues par la théorie de Burton, Cabrera et Frank ([1]), ([2]), ont été signalées, jusqu'ici pour huit substances. A ces substances, s'ajoute maintenant le rubis synthétique (Corindon).

La structure de Corindon peut être considérée en première approximation comme un assemblage hexagonal compact d'atomes d'oxygène, dans les interstices octaédriques desquels se logent les atomes d'aluminium. Les plans à assemblage compact sont donc les plans (0001), ce sont, de ce fait, les faces (0001) qui portent les spirales de croissance.

Les cristaux que nous avons examinés, mis aimablement à notre disposition par M. le Directeur de l'Institut royal des Sciences naturelles (Bruxelles), étaient préparés suivant le procédé de Frémy; ils forment de minces plaques hexagonales suivant *c* (0001).

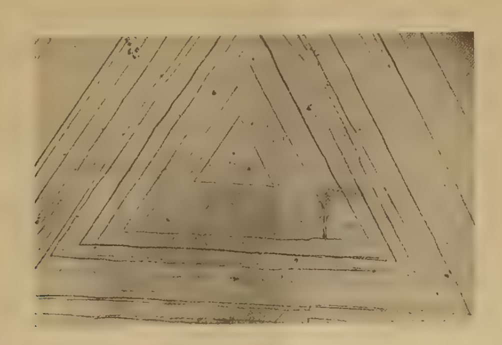


Fig. 1. (× 65).

Les spirales observées à l'aide de la technique déjà décrite ailleurs ([3]) sont triangulaires et parfaitement polygonisées. La figure 1 en donne un

(1) *Farad. Soc. Disc.*, n° 5, 1949, p. 48.

(2) *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A, 243, 1951, p. 299-358.

(3) S. Amelinckx, *J. Chim. Phys.*, 48, 1951, p. 475.

exemple et représente une spirale simple. On y remarque des couches de croissance successives, arrêtées derrière un front de croissance triangulaire apparemment fermé, donnant lieu à une nappe épaisse de couches, simulant ainsi la croissance par formation de germes à deux dimensions. Ce phénomène est presque général et masque, très souvent, la forme en spirale des fronts de croissance. La figure 2 montre l'interaction de deux groupes de spirales de signes contraires.



Fig. 2. (× 100).

Quelquefois, des spirales étaient visibles des deux côtés du cristal, elles étaient alors tournées l'une par rapport à l'autre de 180°, ce qui est en accord avec la symétrie du cristal (classe $\bar{3}\,m$). Dans ce cas, les points d'émergence de la dislocation sont situés sur une droite perpendiculaire aux faces (0001).

Vu le nombre limité de spires et le réarrangement des couches, résultant dans un changement de la hauteur de marches successives, celles-ci ne peuvent pas être évaluées d'une façon précise.

D'après la visibilité des marches on peut, néanmoins, conclure que, comme pour le carbure de silicium, les dislocations ont très souvent des vecteurs de Burgers de plusieurs unités. Cela suggère la possibilité de polytypisme, il suffit pour cela que la dislocation soit imparfaite.

La concentration de dislocations est plus grande que dans le cas du carborundum; la tendance à avoir toutes les spirales de même signe sur une même face ne s'observe pas ici. Ceci suggère que le mécanisme de création des dislocations diffère pour les deux substances. Ici, une origine possible pour les dislocations est, d'après nous, la présence des sels de chrome nécessaires pour la coloration des cristaux.

Contrairement à ce qui se passe dans le cas de SiC, nous n'observons, en général, pas de « tubes » de dislocation.

D'autres phénomènes analogues à ceux observés pour SiC ont aussi été trouvés; leur étude détaillée sera publiée ailleurs.

GÉOLOGIE. — *Les faciès du Jurassique dans la région de Corneille, près de Batna (Département de Constantine).* Note de MM. **Guy Durozoy, Jules Glaçon** et **Lionel Lessard**, présentée par M. Charles Jacob.

Au cours de levers effectués de 1949 à 1951, nous avons été amenés à modifier l'échelle stratigraphique adoptée depuis 1920 pour la partie des Monts du Hodna, située au Nord et au Nord-Est de Corneille et s'étendant de 25 à 50 km au Nord-Ouest de Batna. Les travaux de Tissot y mentionnaient dès 1881 la présence du Jurassique, mais J. Savornin n'avait pas cru devoir l'admettre. Des faunes, recueillies par nous et déterminées au C.E.D.P. par M. Roger et ses collaborateurs, montrent que la série, loin de se limiter au Crétacé inférieur, descend jusqu'au Lias moyen inclus. Dans le massif du Tafourer et le Djebel Massaouda (étudiés par J. G.), et dans le Djebel Mestaoua (observations de G. D. et L. L.), on a schématiquement la succession suivante :

Le Valanginien, en affleurements plus ou moins continus à la périphérie des dômes jurassiques, peu épais (une centaine de mètres), avec marnes bariolées à la base et marno-calcaires au sommet. Sa faune comprend notamment : *Neocomites*, cf. *neocomiensis* d'Orb., *Lytoceras* du gr. de *L. anisoptychum* Uhl., *Holcostephanus sulcosus Pavlow*, *Leopoldia* sp.

Le Jurassique supérieur et moyen est représenté par 300 à 400 m de sédiments calcaire fortement dolomitisés; l'absence de fossile déterminable (dans l'état actuel de nos recherches) ne nous permet pas de dire s'il y a des lacunes.

Le Toarcien affleure de façon limitée au pourtour des boutonnières de Lias, au centre du Tafourer, vers le Sud-Est du Djebel Messaouda et sur les contreforts ouest de la Mestaoua, près du Teniet Oum el Aroug. Il est formé de calcaires crayeux blancs, puis calcaires gris en rares plaquettes et marnes jaunâtres (puissance totale faible : 15 m). Il a fourni une faune d'Ammonites empâtées dans les calcaires crayeux blancs : *Pseudogrammoceras* aff. *quadratum* Haug. (in Renz), *Hildoceras* du groupe de *H.-bifrons* Brug., *Polyplectus subplanatus* Opp., *Harpoceras* sp., *Cæloceras* sp., *Lytoceras* sp. Cette faune peut caractériser le *Toarcien moyen*.

Le *Lias moyen* comporte des calcaires dolomitiques gris ou blancs, rubannés, en petits bancs pouvant appartenir au *Domérien* (puissance visible : 150 m au Tafourer).

D'un massif à l'autre la série varie légèrement, ces variations n'intéressant que le Jurassique moyen et supérieur, le Lias restant partout identique.

Sur les pentes Sud du *Djebel Tafourer* (*s. str.*) on distingue de haut en bas, sous le Valanginien :

1. Dolomie massive blanche, à patine brune (40 m); 2. Calcaire massif très blanc, en gros bancs épais (1 à 4 m) séparés par des lits plus tendres (environ 150 m); 3. Dolomie blanche, calcaire dolomitique gris ou noirâtre, (150 m).

En lame mince le calcaire 2 se montre formé de débris de Polypiers et de Bryozoaires; c'est un faciès « corallien ». Il passe latéralement à des dolomies blanches largement cristallisées. D'autre part, dans le niveau 3, se rencontrent des ilôts épargnés par la dolomitisation, formés d'un calcaire gris à Bélemnites et de débris d'Ammonites pyriteuses indéterminables, semblable, en lame mince, à certains calcaires du Dogger du reste des Monts du Hodna.

Dans le *Djebel Messaoudu,* le Jurassique supérieur et moyen est entièrement dolomitique ; la puissance est la même que précédemment (350 m).

Sur les contreforts ouest du massif tabulaire de la Mestaoua on observe de haut en bas : Dolomies grenues blanches ou noires (20 m) ; calcaire blanc passant latéralement à des dolomies (120 m), dolomies (60 m) ; calcaires gris ou blancs et dolomies en gros bancs (50 m), dolomies grises, noirâtres et à gros grains vers la base, puis calcaire dolomitique gris en bancs peu distincts.

Ainsi, dans les trois massifs considérés, le Jurassique supérieur et moyen garde les mêmes caractères : puissance relativement faible (autour de 350 m), absence de niveaux marneux ou marnocalcaires, faciès corallien très blanc, dolomitisation accentuée, sédimentation peu profonde.

Vers l'Ouest, dans le reste des Monts du Hodna (Talrempt, Ampère, Bou-Taleb), et vers le Sud (Bélezma), les faciès sont différents (marnes et calcaires marneux plus épais, environ de 600 m) ; la sédimentation paraît donc plus profonde. Cette différence peut être due au fait que la région située au Nord et au Nord-Est de Corneille a résisté à la subsidence vers la fin du Jurassique, et constituait l'amorce d'un horst. Lors de l'orogénèse alpine, la différence des faciès a influencé la structure, la Mestaoua continuant à jouer le rôle d'un horst (les trois massifs où affleure le Jurassique « corallien » peu épais ont une structure simple de style cassant), le Talrempt et le Belezma ayant évolué de façon moins rigide.

GÉOLOGIE. — *Existence dans les environs d'Oujda (Maroc Oriental) d'une discordance dans le Jurassique supérieur, établie grâce à des niveaux repères récemment reconnus.* Note de M. **Jacques Claveau**, présentée par M. Charles Jacob.

Le Jurassique de la région minière de Bou Beker, sur la frontière algéro-marocaine à 30 km au Sud-Est d'Oujda, a fait l'objet d'études surtout minières de géologues de la Société des Mines de Zellidja : A. Landel, S. Janiak et J. Segaud et d'un travail antérieur de Géologie générale de G. Lucas, qui nous a été utile, de même que les conseils de son auteur.

Entre les dolomies liasiques et le Callovien, les horizons stratigraphiques appuyés par des faunes d'Ammonites, ne manquent pas et le repérage est relativement facile. Par contre, au-dessus, depuis la base du Callovien jusqu'à celle du Kiméridgien, soit sur une puissance de plus de 800 m, il était difficile, sinon impossible, de se situer avec précision. Aussi ai-je cherché des niveaux lithologiques caractéristiques. Je les ai trouvés, tout au moins pour la moitié de cette série puissante, sous la forme de *bancs calcaires à oolithes ferrugineuses* qui peuvent être groupés en huit niveaux. Lorsque tous sont représentés et qu'il n'existe aucune lacune sédimentaire, le premier niveau (oolithe ferrugineuse bathonienne) se trouve

à quelques mètres du toit du Lias et le dernier (oolithe 8) à une distance de 400 m au-dessus.

Les bancs calcaires, épais de 5 à 80 cm, sont interstratifiés dans une série marno-argileuse à intercalations gréseuses, à faciès monotone, avec toutefois quelques amas un peu plus caractéristiques de gros bancs de grès à quelques niveaux (grès de Bou Beker, localement, à la base de la série; grès de Missiouïne à 250 m au-dessus; grès lusitaniens à 10 m environ plus haut que l'oolithe 8).

C'est grâce à ces niveaux repères que j'ai pu montrer la généralité d'une discordance, entrevue en 1949 par J. Goguel et S. Janiak, à l'Est de Bou Beker (puits n° 3), mais considérée par eux comme accidentelle. En réalité, il s'agit d'un phénomène de grande envergure : tout au long de la falaise, entre le Ras Asfour et Sidi Abd el Ouahab, on peut voir les grès de Missiouïne manifestement plissés et même redressés à la verticale, recoupés par une surface d'érosion presque plane à faible pendage. Les niveaux repères 1 à 4 et les grès de Missiouïne sont *au-dessous* de la surface d'érosion : celle-ci est recouverte par des marnes parfaitement tranquilles dont le faible pendage représente celui de la surface d'érosion. Elles contiennent près de leur base le niveau 5, et, plus haut, les niveaux 6, 7 et 8, puis les grès lusitaniens. J'ai considéré arbitrairement que la surface érodée, que je qualifie de « supra-oxfordienne », correspondait à la limite Oxfordien-Lusitanien.

On sait d'autre part que le Primaire, le Lias et le Callovo-Oxfordien sont recoupés par des failles. Or, autre fait très important, j'ai pu montrer que parmi les principales, il en était une tout au moins, à savoir la faille sud du horst de Bou Beker, qui s'arrêtait à la surface d'érosion : elle lui serait donc antérieure. G. Lucas m'a fait savoir qu'à son avis, d'après l'observation sur le terrain et l'examen de photographies aériennes, c'est aussi le cas de la faille sud du Djorf Ouazzen. Les autres failles, au contraire, intéressent également Lusitanien et Kiméridgien : peut-être antérieures aussi à la surface d'érosion, elles ont cependant rejoué plus tard.

C'est le cas, par exemple, de la faille nord du horst de Bou Beker. Mais celle-ci présente un autre intérêt. Elle sépare deux compartiments : l'un, au Sud, que nous venons de décrire, et dans lequel il y a, entre la surface d'érosion et le repère 8, 150 m de dépôts, l'autre, au Nord, qui va jusqu'au Ras Asfour et où l'oolithe 8 repose directement, ou presque, sur la surface érodée.

Comment interpréter ces faits ? Il faut d'abord remarquer que les marnes et grès situés entre les repères 1 et 4 ne participent pratiquement pas aux plissements qui n'intéressent que les grès de Missiouïne. On est donc amené à penser que les plissements sont, non pas le fait d'une poussée tangentielle, mais la traduction en surface d'un déséquilibre profond,

causé par le jeu des failles du socle. Ce jeu est du reste prouvé pour la faille sud de Bou Beker.

La faille nord a dû être active plus longtemps, et elle a créé une dénivellation d'environ 150 m entre le compartiment situé au Nord et celui du Sud, abaissé; ce n'est que lorsque cette différence de niveau a été rattrapée par le dépôt des couches contenant les repères 5 à 7, que la sédimentation a pu redevenir uniforme, la couche 8 reposant sur la surface érodée au Nord, et au-dessus de 150 m de dépôts au Sud.

La stabilité de la région *après* la discordance, qui n'a été rompue que sans doute beaucoup plus tard, à savoir au Tertiaire, est à mettre en opposition avec son instabilité au cours du Lias, du Jurassique moyen et du Callovien, dont les épaisseurs sont variables selon qu'on s'adresse aux horsts ou aux graben. Cependant, la zone sud, où le Lusitanien est complet, peut être considérée comme une extension vers le Nord de la zone subsidente des Hauts-Plateaux, la zone nord, moins complète, représentant au contraire, un gain vers le Sud du horst du Ghar Rouban.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *De l'influence de l'irrégularité de la rotation terrestre sur le champ magnétique.* Note de M. **Nicolas Stoyko**, présentée par M. André Danjon.

Dans une Note précédente [1] j'ai trouvé une relation entre la variation de la rotation de la Terre et le champ magnétique total, en utilisant les résultats des observations du champ magnétique en Europe continentale.

Comme les variations du magnétisme terrestre dans les différents lieux de la Terre ont une allure apparemment différente, on a pu penser que c'était une coïncidence fortuite. J'ai donc complété mon étude en utilisant les résultats des 27 stations magnétiques [2], dont neuf sont en Europe, sept en Asie, quatre en Amérique, cinq en Australie et Océanie, deux en Afrique.

J'ai fait différentes combinaisons en prenant les moyennes : des dix observatoires les plus anciens (N_{10}) qui travaillent régulièrement, au moins depuis 1880; j'en ai ajouté neuf qui travaillent depuis 1890 (P_{19}) et, enfin huit qui travaillent depuis 1900 $F_{(27)}$. De plus, j'ai utilisé la moyenne des 17 dernières stations magnétiques (D_{17}).

Pour la commodité de la discussion, j'ai ramené tous les résultats à un système homogène, en prenant pour l'année 1900 la valeur 47000 γ pour la force totale (F) du champ magnétique terrestre. De plus, j'ai tenu compte du terme

---

(1) *Comptes rendus*, 223, 1951, p. 80.

(2) F. Burmeister et J. Bartels, *Magnetismus des Erdkörpers*, p. 403-405 (*Landolt-Börnstein Zahlenwerte und Funktionen*, III Band., *Astronomie und Geophysik*, Ed. Springer, 1952, Berlin).

séculaire pour qu'on puisse comparer les résultats de la variation de la force totale avec les irrégularités aléatoires de la rotation de la Terre (ΔT_m), venant de l'étude du mouvement de la Lune, du Soleil et des planètes. Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

	1880.	1890.	1900.	1910.	1920.	1930.	1940.	1945.	ε_m (γ).
N_{10}......	46 794	46 908	47 000	46 880	46 811	46 885	47 147	47 281	31
P_{19}......	46 801	46 902	47 000	46 874	46 740	46 813	47 114	47 297	41
D_{17}......	46 778	46 882	47 000	46 984	46 847	46 875	47 119	47 294	49
F_{27}......	46 773	46 879	47 000	46 951	46 844	46 895	47 150	47 313	48
ΔT_m......	$-18^s,82$	$-25^s,03$	$-27^s,31$	$-21^s,50$	$-18^s,64$	$-25^s,20$	$-33^s,28$	$-36^s,12$	–
F_c......	46 779	46 940	47 000	46 848	46 774	46 945	47 156	47 230	–

J'ai trouvé les coefficients suivants de corrélation entre ΔT_m et N_{10}, P_{19}, D_{17} et F_{27} : 0,976, 0,948, 0,908, 0,935. Dans ma Note précédente j'ai trouvé le coefficient de corrélation entre ΔT et ΔF de l'Europe égal à 0,95. On remarque, donc, que le coefficient de corrélation reste presque le même pour toutes les combinaisons de stations magnétiques.

La résolution par la méthode des moindres carrés des équations du type

$$\Delta T_m = - a_i F_i + C_i,$$

où C_i est une constante, donne les résultats suivants :

$$(1) \qquad \Delta T_m = - 0,0364 N_{10} + C_{10} = - 0,0325 P_{19} + C_{19} = - 0,0345 D_{17} + C_{17} = - 0,0335 F_{27} + C_{27}.$$

La résolution inverse donne

$$(2) \qquad F_{27} = - 26,073 \Delta T_m + C_m.$$

Les résultats de calcul d'après cette formule sont donnés dans la dernière ligne du tableau précédent. Dans la dernière colonne (E_m), on donne des écarts moyens entre le calcul et l'observation. On remarque une concordance dans les résultats des différentes combinaisons et la même formule peut pratiquement représenter toutes les combinaisons.

Donc, la variation aléatoire de la rotation de la Terre produit le changement de la force totale du champ magnétique terrestre. Cette variation a la même valeur relative dans toutes les stations. A cette variation se superposent, plus ou moins, les perturbations locales.

Comme le terme séculaire du champ magnétique terrestre est une fonction du lieu, il faut calculer ce terme pour l'ensemble de la Terre. Le terme séculaire de la moyenne des 27 stations étudiées est égal à — 17 γ par an. En corrigeant cette valeur de la distribution inégale de nos stations sur la Terre, j'ai trouvé pour la variation séculaire — 21 γ par an. Cette valeur peut caractériser en

première approximation, la variation séculaire du champ magnétique terrestre en unités adoptées.

On peut écrire, d'après Spencer Jones, pour la correction du temps terrestre, en laissant de côté le terme constant :

$$\Delta t = +\,0^s{,}7232\,t + 0^s{,}00299\,t^2 + \Delta T_m,$$

où t est exprimé en années à partir de 1900,0.

La somme des termes linéaire et du deuxième ordre, donne pour la période 1880-1945, la variation annuelle de la rotation de la Terre égale à $0^s{,}805$. En utilisant la formule (2) on trouve pour la variation correspondante de la force totale du champ magnétique $-21\,\gamma$ par an, en bon accord avec la valeur précédente.

Donc, la variation progressive de la vitesse de rotation d'un corps peut produire la variation du champ magnétique pour l'ensemble du corps et peut être représentée par la même formule.

Ces résultats montrent que chaque corps (Terre, Soleil, astres), dont la vitesse de rotation varie, doit posséder un champ magnétique variable, dont la variation est proportionnelle à la variation de sa vitesse.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Les relations entre les produits de fractionnement des matières azotées de l'orge.* Note de M. **Georges Lejeune**, présentée par M. Maurice Javillier.

Le fractionnement de la matière protéique de l'orge est fonction des matières solubilisantes employées et du mode opératoire. Quoique arbitraire, il conduit à des résultats intéressants, puisque la méthode utilisée par Bishop, lui a permis de mettre en évidence une propriété variétale de l'orge : après solubilisation de la fraction soluble dans le sulfate de potasse à 5 %, puis de la fraction soluble dans l'alcool à 70° bouillant, le résidu insoluble représente une fraction constante de l'azote total pour une espèce pure. Ce résultat est obtenu quoique le taux d'azote total varie pour une même espèce de 1,2 à 2,5 % suivant la nature du sol et la fumure.

Lorsque nous avons, à l'École de Brasserie de Nancy, appliqué la méthode de Bishop aux orges françaises, nous avons bien retrouvé la *constante variétale de Bishop*, mais nous avons constaté que sa *valeur absolue est fonction du mode opératoire*. En cherchant à préciser les facteurs qui interviennent dans la solubilisation, une nouvelle constatation s'est fait jour. *Pour une graine à taux d'azote constant, lorsque l'on fait varier les conditions de l'extraction aqueuse facteur par facteur, le taux de la fraction soluble dans l'alcool ou hordéine présente une constance remarquable.* En effet : 1° La fraction sel-soluble varie de 33 à 39 % quand on passe de la mouture grossière au moulin à une mouture fine amenant la destruction complète

de l'organisation cellulaire (¹). 2° La fraction sel-soluble passe de 20 à 30 % quand toutes les autres conditions restant inchangées, le pH du liquide d'extraction varie de 4,5 à 9, limites de la zone de pH où ne se dissolvent pas les protéines insolubles dans les solutions de sels, mais solubles dans les acides forts et les bases fortes (²). 3° La fraction sel-soluble croît de 20 à 40 % quand la température du liquide d'extraction décroît de 35 à 0° (³). 4° La fraction sel-soluble croît de 16 à 30 % quand la teneur en sels du liquide d'extraction passe de 0 à 15 % (⁴).

Dans les quatre cas, l'accroissement de la fraction sel-soluble se fait aux dépens de la fraction insoluble *alors que la fraction alcool-soluble reste constante à 1-2 % près.*

Ce résultat ne doit pas conduire à séparer en deux groupes la matière protéique de l'orge : azote soluble dans l'alcool d'une part et l'ensemble, azote sel-soluble et azote insoluble de l'autre, car de nombreux faits viennent démontrer l'étroite interdépendance des trois fractions obtenues par cette méthode. Notre étude systématique (⁵) a fait ressortir des variations saisonnières au cours du stockage en flacon de verre; à humidité constante et température pratiquement invariable, le taux des différentes fractions subit une variation de l'ordre de 5 %, nettement supérieure aux erreurs de dosage. Au printemps, à la période de germination de l'orge, la fraction azote sel-soluble s'accroît aux dépens de la fraction azote alcool-soluble puis le taux des deux fractions redevient normal. Un peu plus tard, au moment de la floraison, une deuxième variation se produit, mais cette fois aux dépens de l'azote insoluble, alors que la fraction azote alcool-soluble reste constante.

Ces variations, nous les avons retrouvées, la première lors de la trempe du grain, la deuxième au cours de la printanisation. Après une trempe de 24 h, on constate un accroissement de l'azote sel-soluble aux dépens de l'azote soluble dans l'alcool, du même ordre de grandeur que dans la variation saisonnière observée au printemps sur grain sec à l'époque de la germination. Si le grain trempé est maintenu à l'état de vie ralentie par printanisation, c'est-à-dire par conservation du grain humide à 2° pendant un mois pour empêcher le développement de la plumule, on constate que l'azote sel-soluble reste le même qu'après trempe, mais à ce moment, l'azote alcool-soluble a repris sa valeur aux dépens de l'azote résiduel.

(¹) E. Urion, G. Lejeune et Golovtchenko, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 26, 1944, p. 221.
(²) E. Urion, G. Lejeune et Mlle Thiec, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 26, 1944, p. 316.
(³) E. Urion, G. Lejeune et Golovtchenko, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 26, 1944, p. 303.
(⁴) E. Urion, G. Lejeune et Mlle Collin, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 26, 1944, p. 310.
(⁵) E. Urion, G. Lejeune et Mme Fronsacq-Collin, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 33, 1951, p. 120.

On voit donc que la variation azote sel-soluble/azote résiduel ne se fait pas directement, mais par l'intermédiaire de la fraction azote alcool-soluble. Ce fait est bien connu des malteurs et les travaux de Bishop ont montré que le début de la germination amenait une diminution de l'azote alcool-soluble sans que la portion azote résiduel soit touchée, tandis que, vers la fin de la germination, le taux de la fraction soluble dans l'alcool remonte aux dépens de l'azote résiduel.

On est donc amené à conclure à l'existence d'un équilibre entre les trois fractions isolées par la méthode de Bishop et, si l'on relie ce fait à la constance remarquable de la fraction azote alcool-soluble, pour un échantillon donné à taux d'azote fixe, on est fondé de dire que *si l'azote résiduel* (*glutéline*) *représente une constante variétale, l'azote alcool-soluble* (*hordéine*) *doit représenter la constante personnelle de l'échantillon envisagé.* Cette constante présente un avantage sur la constante variétale : elle ne semble pas, comme cette dernière, dépendre du mode opératoire. Il y aurait donc intérêt à rechercher si des orges d'espèces différentes, mais à taux d'hordéine identiques, présentent des comportements analogues au maltage et au brassage. Au point de vue de la connaissance plus précise du comportement des matières azotées, il y aurait peut-être intérêt à relier les connaissances plus fines apportées par la chromatographie et l'électrophorèse à ces constantes variétale et personnelle des échantillons.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Le poison digitalique de* Menabea venenata *Bn.* Note de M. **Marcel Frèrejacque**, présentée par M. Roger Heim.

Parmi les plantes toxiques de Madagascar, l'une des plus réputées est *Menabea venenata* Bn., arbrisseau connu sous le nom de kisompa ou kisopa en pays Sakalave et de fiofio en Androy. La plante est également désignée sous le nom de tanghin des Sakalaves ou tanghin de Ménabé: mais alors que dans le vrai tanghin (*Tanghinia venenifera* Poir.), ce sont les fruits qui étaient utilisés dans les ordalies, ce sont les racines de *Menabea* qui sont considérées comme toxiques par les indigènes et vendues comme drogues sur les marchés de l'Imérina. Selon R. Decary les Antandroy attribuent au fiofio une toxicité extraordinaire; il arriverait même qu'au cours de luttes à main plate entre deux adversaires, l'un d'eux croit s'assurer une supériorité immédiate sur son antagoniste s'il réussit à lui frotter subrepticement l'aisselle avec un morceau de racine de fiofio.

Quelques auteurs ont étudié les racines de *Menabea* [1]. Si tous sont arrivés,

---

[1] L. Camus, *Comptes rendus*, 136, 1903, p. 176; *C. R. Soc. Biol.*, 55, 1903, p. 115; R. Hamet, *C. R. Soc. Biol.*, 1, 1936, p. 1327; G. Ratsiandavana, *Thèse Pharm.*, n° 340, Université de Montpellier, 1951.

par l'étude pharmacologique d'extraits, à conclure que ces racines contenaient des principes provoquant chez les animaux des actions analogues à celles des digitaliques, aucun d'eux n'a isolé des racines un corps pur se rattachant au groupe des digitaliques. Ayant eu à notre disposition quelques kilogrammes de racines de *Menabea*, nous avons repris cette question.

Les racines, séchées, puis pulvérisées, ont été d'abord épuisées par l'essence B; l'extrait obtenu est un liquide épais, collant, représentant 4 pour cent du poids des racines utilisées. Traité par l'acétone, ce liquide laisse déposer un solide blanc, qui purifié par recristallisations dans l'acétone, puis par chromatographie, conduit à un corps cristallin : F 83°; $[\alpha]_D = +35$ ($CHCl_3$); C = 83,1; H = 12,1. Ce corps n'a pas de caractère acide. Il n'est pas acétylable; il n'est pas réducteur. Comme il ne donne aucune des réactions colorées des digitaliques, son étude n'a pas été poursuivie.

La poudre de racines a été ensuite épuisée par le méthanol. On obtient un extrait méthanolique abondant qui est aisément soluble dans l'eau; la solution aqueuse a été alors épuisée successivement par l'éther, puis par le chloroforme; la solution aqueuse finale a été précipitée par le tannin et le tannate formé décomposé par l'oxyde de zinc suivant la technique habituelle. Les extraits éthéré, chloroformique et aqueux sont aisément amenés sous forme de poudres légèrement jaunâtres et non hygroscopiques. Un kilogramme de racines donne environ 20 g d'extrait éthéré, 30 g d'extrait chloroformique et 60 g d'extrait aqueux. Ces extraits sont très amers, sternutatoires; ils donnent les réactions colorées habituelles des digitaliques (Raymond, Legal, Baljet, etc.) ainsi que la réaction de Keller-Kiliani.

Nous avons chromatographié sur Al_2O_3 les extraits éthéré et chloroformique; aucune des fractions obtenues n'a cristallisé. Le fractionnement par divers solvants de l'extrait aqueux n'a pas non plus conduit à des corps cristallins (1), (2). Nous avons alors hydrolysé séparément cinq fractions provenant de la chromatographie de l'extrait éthéré, et huit fractions provenant de l'extrait chloroformique ainsi que l'extrait aqueux. Dans chaque cas les génines obtenues ont été elles-mêmes chromatographiées sur Al_2O_3.

Dans tous les cas le bloc des génines provenant de chaque fraction a fourni environ 10 % d'un corps cristallin qui a été identifié à la digitoxigénine. Toutefois une des fractions de l'extrait chloroformique a fourni une petite quantité d'un corps digitalique cristallin qui n'a pas été identifié F 138-141,

---

(1) Toutefois, nous avons isolé une petite quantité d'un corps cristallisé F 135°; $[\alpha]_D = +$ [illegible] (CH_3OH). Ce corps, peu soluble dans le butanol, est réducteur (C = [illegible]; H = [illegible]). Il ne donne pas les réactions colorées des digitaliques.

(2) Le suc digestif d'escargot, agissant sur l'extrait aqueux, donne naissance à des produits peu solubles dont nous n'avons pu séparer de digitaliques purs; cette action s'accompagne de libération de glucose.

$[\alpha]_D^{15} + 41^\circ (CH_3OH)$; $C = 67,4$; $H = 8,2$. Ce corps est peu soluble dans le chloroforme.

La digitoxigénine du *Menabea* a été identifiée par comparaison avec un échantillon préparé à partir du digitoxoside. Elle ne présente aucune fluorescence en lumière de Wood. Elle fond à 254°; $[\alpha]_D^{15} + 16^\circ$ (CH_3OH); $C = 73,5$; $H = 8,9$. Nous avons pour plus de sûreté préparé son dérivé acétylé ainsi que l'isodérivé qui se sont révélés identiques à l'acétyldigitoxigénine et à l'isodigitoxigénine.

En résumé, bien que nous n'ayons pu isoler en nature d'hétérosides digitaliques des racines de *Menabea*, nous pouvons affirmer que ces racines contiennent un mélange complexe de digitaliques dont une partie a pour génine la digitoxigénine.

PHYSIOLOGIE DES INSECTES. — *Recherches sur les uréides glyoxyliques et leurs enzymes chez le Phasme* Carausius morosus *Br.* (*Insecte Chéleutoptère*). Note de MM. **Raymond Poisson** et **Pierre Razet**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

A la suite de Florkin et Duchateau [1], on considère comme bien établi, chez les Insectes, que l'acide urique représente le terme prédominant du catabolisme purique. Dans d'autres Embranchements du Règne animal, d'après Brunel [2], Florkin et Duchateau [3], et chez de nombreux végétaux [4], l'acide urique est dégradé par étapes, grâce à des enzymes, jusqu'à l'ammoniaque, suivant le schéma :

$$\text{Acide urique} \xrightarrow{\text{Uricase}} \text{Allantoïne} \xrightarrow{\text{Allantoïnase}} \text{Acide allantoïque}$$
$$\xrightarrow{\text{Allantoïcase}} \text{Urée} + \text{Acide glyoxylique} \xrightarrow{\text{Uréase}} \text{Ammoniaque.}$$

Il nous a semblé intéressant de vérifier, dans un groupe aussi important, les affirmations de Florkin et Duchateau, d'autant plus que peu de recherches ont été jusqu'ici effectuées en ce qui concerne les uréides glyoxyliques chez les Insectes. Déjà, quelques auteurs ayant trouvé de l'uricase chez trois espèces de Mouches [5], on en a conclu que les Diptères, dans leur ensemble, dégradaient l'acide urique et excrétaient de l'allan-

(1) *Arch. Intern. Physiol.*, 53, 1943, p. 267.

(2) *Bull. Soc. Ch. Biol.*, 19, 1937, p. 807, 1029, 1683.

(3) *Arch. Intern. Physiol.*, 52, 1942, p. 261.

(4) A. Brunel et G. Capelle, *Bull. Soc. Ch. Biol.*, 29, 1947, p. 427.

(5) A. W. A. Brown, *Bioch. Journ.*, 32, 1932, p. 895, 903; R. Truszkowski et S. Chajkinowna, *Bioch. Journ.*, 29, 1935, p. 2361.

toïne. Les travaux de Rocco [6] ont prouvé la présence d'allantoïnase chez de nombreux Coléoptères et un Orthoptère, mais ils n'ont donné lieu à aucune conclusion sur le mode d'excrétion des composés puriques chez ces Insectes.

Nos premières recherches ont été effectuées chez *Carausius morosus* Br. en mettant en présence, pendant un temps déterminé et dans un tampon de pH donné, une macération au 1/10 de Phasmes broyés, et une substance dont la transformation prouve l'existence de l'un de ces enzymes. Un témoin, formé seulement de macération et de tampon, permettait de voir si le Phasme ne contenait pas lui-même le corps à transformer.

Mode opératoire.	E.	T.
Solution fraîche M/500 du corps à transformer dans tampon phosphate-soude (cm^3)	10	–
Macération au 1/10 dans tampon (cm^3)	10	10
Tampon (cm^3)	–	10
Toluène (gouttes)	10	10

L'uricase est recherchée au pH 8,0. A ce pH, l'allantoïne résultant de la transformation en acide urique s'hydrolyse déjà spontanément, sans intervention enzymatique, en acide allantoïque [4]; ce dernier est hydrolysé à chaud, en milieu acide, avec formation d'acide glyoxylique qui est dosé à l'électrophotomètre grâce à sa réaction phénylhydrazinique.

Chez le Phasme, l'uricase est peu active. Nous avons obtenu, après 24 h au bain-marie, une transformation atteignant 3,8 % de l'urate disodique mis dans la macération. Le témoin aussi avait varié, et contenait, après cette même durée, une quantité d'acide allantoïque supérieure à celle dosée au début de l'expérience (0,725 mg contre 0,435 mg). Ceci ne semble pouvoir s'expliquer que grâce à un apport, par la macération, à la fois d'uricase et de purine. Cette purine ne semble pas être de l'acide urique; nous n'avons pu, en effet, obtenir avec le Phasme, ni avec ses excréments, la réaction de la murexide.

L'allantoïnase a été recherchée de la même façon, par action de la macération sur une solution d'allantoïne, en solution tampon à pH 7,3; le dosage de l'acide allantoïque est effectué comme ci-dessus. L'allantoïnase du Phasme est très active, atteignant, à cette dilution, 42,7 % après 1 h et 61,8 % après 5 h.

La recherche de l'enzyme allantoïcase est effectuée, en milieu tamponné de pH 7,1, par action de la macération sur une solution d'allantoate potassique, et en présence de chlorhydrate de phénylhydrazine afin de bloquer

(6) *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1947.

l'acide glyoxylique qui prend naissance [7]. L'acide allantoïque étant un uréide peu stable, dont l'hydrolyse est facile, il est indispensable de prendre des précautions dans la recherche de l'allantoïcase; on ne doit se baser que sur des résultats quantitatifs. Chez le Phasme, cet enzyme existe à l'état de traces, son action est très peu importante; la proportion d'allantoate transformé est toujours très inférieure à 1 %.

En accord avec l'absence de l'allantoïcase, on constate que *Carausius morosus* renferme toujours de petites quantités d'acide allantoïque libre : de 0,12 mg à 0,20 mg pour 1 g; on en trouve également dans les excréments.

Afin de prouver que l'acide allantoïque n'entre pas dans le métabolisme de l'Insecte, nous avons nourri pendant 10 jours des Phasmes avec des inflorescences d'*Acer platanoïdes* L., inflorescences très riches en acide allantoïque. Après ce laps de temps, nous avons trouvé chez ces Insectes une plus grande quantité d'acide allantoïque libre (0,3 mg pour 1 g), et les excreta étaients très riches en acide allantoïque, mais la macération ne contenait pas davantage d'allantoïcase.

Dans aucun cas, nous n'avons pu mettre en évidence l'enzyme uréase.

De ces observations, il ressort que le *Carausius morosus* Br. dégrade, au moins en partie, ses purines, jusqu'au stade acide allantoïque, et les élimine sous cette forme.

HISTOCHIMIE. — *Sur les mucocytes des podia de quelques Échinodermes. Comparasion de leur sécrétion avec d'autres mucoprotides.* Note de M. **René Defretin**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'étude histochimique des glandes des pieds ambulacraires de quelques Echinodermes montre la présence d'acide mucoïtine sulfurique, de polysaccharides, d'aminopolysaccharides pour certains mucocytes et l'absence d'acide hyaluronique. Cette sécrétion glandulaire est comparée à d'autres mucoprotides

L'histologie des pieds ambulacraires des Échinodermes est bien connue depuis les travaux de Cuénot [1] et de Hamann [2]. D'autre part, Paine [3] a montré expérimentalement que la force adhésive de la ventouse terminale était due partiellement à la succion (56 %), mais qu'il fallait imputer à d'autres facteurs, au mucus en particulier, le pourcentage complémentaire. Récemment, Tortonese [4] a estimé que les ventouses « n'étaient pas

(7) Brunel-Capelle, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1979.

(1) *Arch. Zool. exp.*, 2e série, 5 *bis*, 1887, p. 1.
(2) *Zeits. Wiss. Zool.*, 39, 1885, p. 145.
(3) *Journ. exp. Zool.*, 45, 1926, p. 361.
(4) *Monit. Zool. ital.*, 56, 1947, p. 5.

indispensables à la locomotion des Astéries sur des surfaces verticales »; l'adhérence des pieds ambulacraires de l'*Astropecten aurantiacus* étant imputable au mucus sécrété.

En vue de leur comparaison avec d'autres mucines, j'ai recherché les caractères de ces sécrétions particulièrement adhésives. Les pieds ambulacraires d'*Asterias rubens* L. de *Marthasterias glacialis* L., d'*Astropecten irregularis* Linck et de l'Echinide *Sphærechinus granularis* Lamarck, ont été prélevés, fixés au Carnoy et à l'alcool absolu picriqué selon Bensley. La mucine et les polysaccharides ont été mis en évidence par le mucicarmin, la technique de McManus et celle de Gomori; l'acide hyaluronique recherché par les procédés de Hale et de Kulonen; la présence d'acide mucoïtine sulfurique démontrée par la métachromasie du bleu de toluidine selon Hess et Hollander et par le bleu Alcian; la fluorescence secondaire des mucines observée après fluorochromisation par la coriphosphine O.

Nous signalerons d'abord que les cellules glandulaires. le long du podion, sont morphologiquement différentes de celles s'ouvrant à la surface des ventouses : les premières sont courtes et épaisses, les secondes sont par contre extrêmement longues et ténues. Chez *Astropecten*, on n'observe pas cette distinction; les glandes sont fines et uniquement localisées à l'extrémité conique des podia.

Toutes ces glandes sont colorables par le mucicarmin et la technique de Mc Manus y révèle la présence de polysaccharides. Mais si le traitement par l'acide périodique n'est exercé qu'un temps très court, la fuchsine bisulfitée est recolorée, selon Monné, par les aminopolysaccharides très rapidement oxydables. Dans de telles conditions opératoires, on constate, sauf pour *Marthasterias*, une réaction négative au niveau des glandes latérales, tandis qu'elle est positive pour celles des cônes terminaux et des ventouses, *Spærechinus* excepté. La réaction de Gomori n'est positive que pour les glandes latérales des podia de *Marthasterias glacialis*. Les techniques de Hale et de Kulonen montrent, l'une comme l'autre, que l'acide hyaluronique est absent de ces sécrétions glandulaires quel que soit leur emplacement morphologique. Toutes les glandes des podia (glandes latérales et glandes des ventouses) provoquent la métachromasie du bleu de toluidine. La présence d'acide mucoïtine sulfurique est, en outre, confirmée pour toutes par les résultats que fournit le bleu Alcian. Enfin la fluorochromisation préalable par la coriphosphine O permet d'observer en lumière de Wood, dans toutes les glandes, la fluorescence secondaire jaune orangé caractéristique des mucines.

De cet ensemble d'observations et de recoupements, il résulte que la présence d'acide mucoïtine sulfurique paraît certaine dans toutes les glandes. Par contre l'acide hyaluronique est absent. Si, comme l'on pouvait s'y attendre, les polysaccharides sont décelables dans l'ensemble des

mucocytes étudiés, il n'en va pas de même pour les sucres aminés qui paraissent seulement localisés dans les glandes des ventouses et des cônes terminaux chez les Astérides étudiés. Il faut enfin noter que, sauf pour les mucocytes latéraux des podia de *Marthasterias glacialis*, toutes ces mucines contiennent des polysaccharides oxydables par l'acide périodique mais non par l'acide chromique dans les conditions normales d'emploi de la technique de Gomori.

Certains de ces caractères différencient ces mucines de celles sécrétées par les Polychètes tubicoles. Elles sont aussi très différentes de la sécrétion salivaire de la larve de Chironome. Nous y avons montré récemment ([5]) la présence de polysaccharides oxydables tant par l'acide périodique que par l'acide chromique, d'acide hyaluronique, tandis que l'acide mucoïtine sulfurique semble absent.

La caractérisation de plusieurs constituants précisée par l'emploi de techniques histochimiques différentielles peut conduire en définitive à une discrimination des mucines plus précise que celles proposées antérieurement (Clara, Schaffer, Seeliger, Zimmermann etc.). Il s'en faut que toutes les mucines révèlent une identité de composants : les résultats exprimés ci-dessus et ceux que nous avons signalés antérieurement confirment ce point de vue.

Les variations qualitatives et quantitatives des composants identifiés seraient probablement en rapport avec certains caractères physiques (viscosité, élasticité, rigidité, adhésivité, etc.) des mucines, parfois si dissemblables, que l'on peut déceler chez les Invertébrés.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Influence du niveau d'amputation sur les potentialités des régénérats de membre chez les Amphibiens Urodèles.* Note de M. **Christian Mettetal**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

On sait que, chez les Amphibiens Urodèles, l'amputation d'un membre déclenche des processus de migration cellulaire et de prolifération qui conduisent à l'édification d'un régénérat. Des expériences récentes ([1]) ont conduit à distinguer deux étapes dans l'évolution de ce régénérat; pendant la première, qui correspond sensiblement au stade cône, le matériel qui s'accumule dans le blastème se montre capable de différencier seulement la partie la plus distale du membre, c'est-à-dire l'autopode; pendant la seconde période qui débute lorsque le régénérat s'aplatit en une palette,

([5]) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 103.

([1]) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 675.

l'action inductrice de la base s'exerce sur le blastème et le rend capable de différencier toutes les parties du membre distales par rapport à la surface d'amputation. La question se pose alors de savoir si pendant la première étape les régénérats ont les mêmes capacités quel que soit le niveau de la surface d'amputation sur laquelle ils s'édifient et s'il n'existe entre eux d'autres différences que celles résultant de l'induction exercée par la base. Pour répondre à cette question, il suffit de soustraire les régénérats à l'action du moignon et de comparer l'évolution sur un territoire étranger de blastèmes provenant d'une amputation faite au niveau du stylopode avec celle de blastèmes provenant d'une amputation faite à travers l'autopode. Les régénérats doivent être séparés des vieux tissus avant que l'induction de la base se soit exercée; ils sont transplantés sur un territoire neutre tel le dos qui est capable d'assurer leur vascularisation et leur innervation sans exercer sur eux aucune action inductrice spécifique.

Tous les régénérats utilisés dans ces expériences proviennent de Tritons adultes (*Triturus cristatus* Lauredi) maintenus dans des conditions semblables.

1. *Régénérats provenant d'une amputation faite à travers le stylopode.* — J'ai déjà étudié (Mettetal, 1939) l'évolution de ces régénérats lorsqu'ils sont prélevés sans base au stade cône et greffés sur le dos. Sur 55 bourgeons transplantés 29 ont été résorbés, 6 sont restés indifférenciés tandis que 20 ont formé un autopode plus ou moins complet, comprenant un carpe chez 10 de ces régénérats.

2. *Régénérats provenant d'une amputation faite au niveau de l'autopode.* — Ces expériences ne diffèrent des précédentes que par le niveau de section qui passe par la base des métacarpiens. Le régénérat qui s'édifie est ensuite séparé des vieux tissus et transplanté sur le dos, soit du même Triton, soit d'une larve de Salamandre (*Salamandra salamandra* Lin.).

a. Les greffes effectuées sur le dos du même Triton ont fourni les résultats suivants : sur 52 greffons soudés aux tissus dorsaux, 30 ont été résorbés dans les 15 jours qui suivent la transplantation, pour 15 régénérats la résorption a été plus lente, le greffon a diminué progressivement de taille avant de disparaître complètement de 30 à 60 jours après l'opération. Sept régénérats seulement ont persisté jusqu'à la fixation. Parmi ces derniers un est resté indifférencié, quatre ont réalisé le squelette d'un doigt constitué soit par un cartilage unique, soit par deux phalanges. Les deux régénérats qui ont présenté l'évolution la plus complète ont réalisé chacun deux doigts, sans élément du carpe.

b. Les greffes effectuées sur le dos d'une larve de Salamandre n'ont fourni que trois résultats utilisables. Dans tous les autres cas la larve est morte peu après l'opération. Un des trois régénérats a été résorbé, les deux autres ont différencié un doigt unique.

Les régénérats provenant d'une amputation faite à travers l'autopode ont évolué de manière semblable après avoir été greffés sur le dos du même individu ou d'un individu appartenant à une espèce étrangère. Dans les deux cas, la différenciation s'est toujours limitée à la formation d'un ou deux doigts sans que le carpe apparaisse jamais.

Les résultats obtenus par la transplantation sur le dos de régénérats prélevés sans base sont résumés dans le tableau suivant :

	Nombre de régénérats							
				Avec doigts				
Niveau d'amputation.	greffés.	résorbés.	indifférenciés.	4.	3.	2.	1.	Avec carpe.
Stylopode....	55	29	6	6	8	4	2	10
Autopode.....	55	46	1	0	0	2	6	0

Il résulte de ces expériences que des régénérats, détachés de leur base pendant la première phase de leur évolution et greffés sur le dos, différencient un autopode quel que soit le niveau de la surface d'amputation sur laquelle ils s'étaient édifiés; mais le degré de réalisation de cet autopode n'est pas le même pour tous les régénérats, il est meilleur lorsque le régénérat provient d'une amputation faite à travers le stylopode qu'après une amputation faite dans l'autopode. Il existe donc entre les régénérats s'édifiant sur des niveaux d'amputation différents des dissemblances primitives antérieures à toute action inductrice de la base. Il semble que ces dissemblances résultent en partie au moins de la quantité plus faible de matériel présent dans les régénérats distaux.

MICROBIOLOGIE. — *Propriétés pro-infectieuses de certains filtrats de culture de* Salmonella typhi. Note de MM. **Armand Frappier** et **Ludwik Sherman**, présentée par M. Gaston Ramon.

Dans certains filtrats de jeunes cultures de bacille typhique, il a été possible de démontrer l'existence d'un facteur non toxique qui, ajouté aux bacilles inoculés par voie intrapéritonéale aux souris, aggrave l'infection. Ce facteur semble être différent des facteurs déjà décrits.

L'action pro-infectieuse du « facteur déchaînant » [1] produit par *Welchia perfringens* a suscité notre intérêt dans le problème des substances d'origine bactérienne qui aggravent les infections expérimentales.

Au début du siècle, on avait décrit sous le nom d'« agressines » l'action

(1) V. Fredette et A. Frappier, *Rev. Can. Biol.*, 5, 1946, p. 436.

pro-infectieuse d'exsudats inflammatoires ou de filtrats de différentes cultures bactériennes. Plus tard, on a isolé certaines substances douées d'une action pro-infectieuse : antigènes somatiques, divers polysaccharides, leucocidines, facteurs de diffusion et d'autres enzymes agissant sur les tissus. L'action des « agressines » pourrait être rapportée à une ou à plusieurs de ces substances, mais les données expérimentales du temps ne sont pas suffisantes pour en tirer une conclusion.

A l'effet de reconnaître la présence possible d'un principe ayant une action pro-infectieuse dans les liquides des cultures de bacille typhique, nous filtrons sur verre fritté (U. F.) les cultures en milieux empiriques variés (sans peptone), âgées de 18 h, ou moins. Ce filtrat est ajouté à des suspensions de bacilles typhiques lavés trois fois dans l'eau salée physiologique et le mélange est injecté à des souris par voie intra-péritonéale. Des témoins sont inoculés avec la même suspension bactérienne à laquelle on ajoute de l'eau salée physiologique ou, surtout, le milieu nutritif non ensemencé. La difficulté d'obtenir une infection typhique de gravité connue d'avance chez la Souris est compensée par la multiplication du nombre d'expériences et d'animaux.

Sur un nombre total de 594 animaux, dont la moitié étaient des témoins inoculés avec le milieu nutritif non ensemencé, nous avons eu une mortalité de 41 % chez les souris ayant reçu le filtrat de culture, comparée à une mortalité de 8 % chez les témoins. Pour obtenir une augmentation de mortalité équivalente avec des bacilles seuls, on aurait dû administrer des doses de 15 à 100 fois plus grandes. Le tableau suivant rend compte de quelques expériences typiques :

Date de l'expérience...	5 mai.	10 mai.	19 juin.	22 juin.	24 juin.	Total des cinq expériences.	mortalité (%).
Nombre de bacilles typhiques, souche 63, inoculés (en millions)..	7.	14.	7.	3,5.	3,5.		
1. 10 cm³ d'eau salée........	0/10 (*)	2/10	3/10	1/20	0/10	6/60	10
2. 1 cm³ d'infusion de veau...	0/10	1/10	6/10	3/20	–	10/50	20
3. 1 cm³ d'infusion de veau filtrée................	–	–	5/10	0/20	0/20	5/50	10
4. 1 cm³ de filtrat de culture 63 de 18 h................	5/10	7/10	8/10	8/20	5/20	33/70	47

(*) Nombre des souris mortes en 72 h/nombre des souris inoculées.

Les variations de pH n'ont joué aucun rôle. La seule différence entre les substances inoculées aux groupes d'animaux nos 3 et 4, est constituée par les métabolites présents dans les filtrats et absents du mélange administré aux témoins. Parmi ces métabolites se trouve le principe actif responsable de l'augmentation de la gravité de l'infection. Les quelques caractéristiques qu'il est possible de lui attribuer sont les suivantes :

a. Apparition précoce dans les cultures (avant 18 h);

b. Résistance à la chaleur (90 m à 100° C);

c. Se conserve mal, même à la glacière, (quelques jours);

d. Non toxique pour la Souris (3 cm^3 par voie intrapéritonéale, ou 2 cm^3 par voie intraveineuse);

e. Action non spécifique quant à l'effet aggravant pour la maladie expérimentale, agissant aussi bien sur les infections à bacille typhique que sur les infections à paratyphique A, à *S. typhimurium*, à staphylocoque ou à colibacille. Il n'agit pas chez les animaux inoculés par voie intramusculaire avec *Welchia perfringens*;

f. Le filtrat contenant le principe actif ne précipite pas le sérum antityphique (agglutinant le bacille typhique à 1/10 000).

Le principe actif des filtrats de cultures jeunes de bacille typhique diffère de l'antigène somatique de Boivin par son apparition précoce dans le liquide des cultures où l'antigène somatique n'apparaît qu'après 24 h, selon les faits actuellement acceptés. Il en diffère aussi par son innocuité, tandis que l'antigène somatique est toxique; et surtout il en diffère par l'absence de précipitation avec le sérum antityphique employé habituellement pour le diagnostic.

Pourtant, des réserves doivent être faites pour le cas où l'extrême dilution de l'antigène somatique présent dans les filtrats le priverait de sa toxicité et de sa capacité de réagir avec le sérum antityphique, tout en lui conservant sa propriété d'aggraver des infections.

Dennis et Senekjian (2) et Mutermilch (3) ont décrit des leucocidines présentes dans des filtrats de cultures de *b.* typhique, mais ils n'ont pas étudié l'influence de ces leucocidines sur les infections. Checcacci et Cecci (4) identifient ces leucocidines avec les antigènes somatiques de Boivin.

MÉDECINE. — *Étude de cinq pièces opératoires concernant des cas d'hypoglycémie pancréatique.* Note (*) de MM. **Pierre Brocq** et **Jean Verne**, présentée par M. Léon Binet.

Les causes d'une hyperinsulinie provoquant une hypoglycémie apparaissent biologiquement variées : tumeur langerhansienne (adénome ou carcinome) avec prédominance des cellules B, augmentation diffuse du tissu langerhansien en rapport avec une accélération des phénomènes de balancement acino-insulaire, augmentation de la proportion des cellules B insulino-sécrétrices par rapport aux autres cellules.

L'hyperinsulinie est liée à une activité exagérée du tissu langerhansien

---

(2) *Amer. J. Hyg.*, 30, 1939, p. 321.

(3) *Ann. Inst. Pasteur*, 76, 1949, p. 24.

(4) *Boll. Inst. Sieroter.*, Milan, 30, 1951, p. 117.

(*) Séance du 21 avril 1952.

et l'on sait, comme Sendrail y insiste dans ses travaux, que cette activité peut dépendre d'une augmentation du tissu langerhansien par macronésie ou par polynésie, ou par développement d'une tumeur langerhansienne, adénome ou carcinome. Mais on sait aussi que les îlots du pancréas sont constitués par plusieurs types cellulaires et que l'hyperinsulinie peut être en rapport avec l'augmentation du nombre des cellules B qui sont maintenant considérées comme productrices de l'hormone hypoglycémiante. Une telle hyperactivité peut se produire sans qu'il y ait augmentation sensible du tissu langerhansien.

Ce sont ces cas que l'on range dans le cadre de l'hyperinsulinie fonctionnelle.

Nous avons eu l'occasion d'examiner cinq pièces provenant d'opérations pratiquées sur des pancréas à la suite de phénomènes hypoglycémiques (quatre appartenant à l'un de nous, P. Brocq, la cinquième au Professeur Delannoy de Lille).

De ces cinq pièces deux concernent des tumeurs individualisées et représentent des énucléations-résections. Les trois autres se rapportent aux cas que l'on peut qualifier d'hyperinsulinies fonctionnelles : la résection dans les trois cas a intéressé la partie gauche du pancréas, queue et partie gauche du corps.

1. *Tumeurs langerhansiennes.* — L'une de ces tumeurs (M. X...) a été considérée d'abord comme un adénome; elle s'est révélée par la suite être un carcinome. Elle était constituée par des éléments polygonaux à protoplasma finement granuleux. Beaucoup de cellules présentaient un aspect nécrotique.

L'autre tumeur (février 1951, Mme B...) a les caractères d'un adénome langerhansien.

Le fragment soumis à l'examen histologique est constitué par un nodule de 1 cm environ de diamètre, encapsulé et entouré de tissu pancréatique. Ce nodule bien vascularisé contient un important système fibreux dont les travées renferment de nombreux canaux excréteurs. Par endroits, les canaux se dégagent de la gangue fibreuse et paraissent se continuer avec le parenchyme du nodule. Ce parenchyme a un aspect syncytial. Les contours cellulaires ne sont visibles que dans des régions limitées. Le cytoplasme est finement vacuolaire ou granuleux, teinté en lilas. Cet aspect est celui des cellules B dans les îlots. Il existe un grand polymorphisme nucléaire, portant à la fois sur la taille et sur la chromaticité des noyaux. Les rapports sont intimes entre le parenchyme et les capillaires du type sinusoïde. On observe quelques cellules, très dispersées, colorées en rouge par la phloxine et répondant aux caractères des cellules A. Le tissu pancréatique entourant le nodule comporte, à côté des acini,

des îlots nombreux dont quelques-uns de fort grande taille. La proportion des cellules A et B s'y montre normale.

Les caractères histologiques de cette pièce (tumeur bien limitée, mitoses rares) amènent à conclure qu'il s'agit d'un adénome langerhansien, constitué dans une proportion très élevée par des cellules du type B. Ces cellules sont fréquemment fusionnées, donnant au tissu un aspect syncytial. Leur cytoplasme est tantôt granuleux, tantôt vacuolaire, images qui doivent répondre à l'accumulation ou à l'excrétion de l'insuline et qui s'accompagnent de variations dans la taille des noyaux et de leur richesse en chromatine.

Il semble que l'adénome en question se soit formé aux dépens de l'épithélium des canaux excréteurs, étant donné les images de continuité que l'on observe en plusieurs points entre cet épithélium et le tissu langerhansien.

2. *Hyperinsulinies fonctionnelles.* — Les trois autres cas correspondent à des hypoglycémies avec des pancréas ne renfermant pas de tumeur langerhansienne, mais où l'on observe une augmentation diffuse du tissu langerhansien ou une élévation du nombre des cellules B, insulino-sécrétrices.

Le premier de ces cas (Mlle G..., mai 1948), présente de nombreuses images de balancement acino-insulaire. Les îlots à contours précis sont rares; la plupart sont, sur une plus ou moins grande étendue de leur périphérie, en continuité avec le tissu exocrine, formant ainsi des plages mal limitées. On a l'impression d'une poussée de transformation langerhansienne des acini. Il existe ainsi un grand nombre de nouveaux îlots dans lesquels prédominent d'ailleurs les cellules B.

Le deuxième cas (M. L..., juin 1948), présente aussi une néoformation nette d'îlots. Mais ce qui le caractérise avant tout c'est la très faible proportion des cellules autres que les cellules B dans les îlots de Langerhans. Alors qu'à l'état normal, la proportion des cellules B est de 70 % sur le total de la population cellulaire des îlots, dans le pancréas en question, les numérations effectuées sur l'ensemble des îlots donnent une proportion de 90 à 95 % de cellules B, surtout au détriment des cellules A. Par contre, on observe, dispersées entre les acini, des cellules à noyaux arrondis rappelant ceux des cellules A et dont le cytoplasme est rempli de granulations ayant les caractères de coloration des granulations α.

Troisième cas (pièce de MM. E. Delannoy et J. Paris) : l'attention est d'abord attirée par le développement considérable de tissu adipeux noyant littéralement la glande pancréatique. Cette glande est elle-même caractérisée par l'abondance du tissu langerhansien. Dans certaines travées, le tissu dépasse en importance les éléments acineux exocrines. Dans le reste de la glande, on observe de nombreux îlots de toutes tailles et surtout

de véritables fusées cellulaires langerhansiennes, s'insinuant entre les acini. Dans ces régions, de la moyenne des pesées effectuées sur des dessins à la chambre claire, on calcule que le rapport (poids des îlots × 100/poids des acini), suivant les formules de Richardson et Young, atteint 4,53.

Comme on peut admettre l'existence d'une hyperplasie langerhansienne à partir d'un rapport de 2, nous nous trouvons donc en présence d'une forte hyperplasie. La proportion des cellules A et B est à peu près normale.

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité secret.

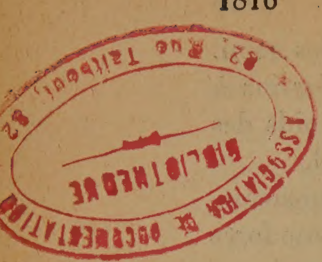
COMITÉ SECRET.

Sur la proposition du Comité National français de Radioélectricité scientifique, transmise à l'Académie par M. **Pierre Lejay**, la délégation française à l'Assemblée générale de l'Union radioscientifique internationale, qui se tiendra à Sydney, du 8 au 22 août 1952, est ainsi composée :

M. **Pierre Lejay**, Membre de l'Académie; MM. **André Blanc-Lapierre**, **Bernard Decaux**, **Marius Laffineur**, **Dimitri Lepechinsky**, **Édouard Picault**, **René Rivault**, **Jean Voge**.

La séance est levée à 16 h 5 m.

L. B.



ERRATA

(*Comptes rendus* du 3 mars 1952.)

Note présentée le 11 février 1952, de M. *André Vuittenez*, Transmission par double greffage d'une panachure infectieuse de la Vigne.

Page 1086, 11e ligne, *au lieu de* avec les mêmes symptômes que sur le Kober 5 BB, *lire* avec les mêmes symptômes sur le Kober 5 BB.